



**Preparación de Nanoestructuras Orgánicas e
Híbridas Orgánico-Inorgánicas mediante
Condensación desde Fase Vapor.**

Tesis Doctoral

Youssef Oulad Zian

Sevilla, 2015



Preparación de Nanoestructuras Orgánicas e Híbridas Orgánico-Inorgánicas mediante Condensación desde Fase Vapor.

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla
(Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla)

Memoria presentada para optar al grado
de Doctor por la Universidad de Sevilla.

Sevilla, Marzo de 2015

Youssef Oulad Zian

Directores:

Dr. Juan Pedro Espinós Manzorro

Profesor de Investigación del CSIC
Inst. de Ciencia de Materiales de Sevilla .

Dra. Ana Isabel Borrás Martos

Científico Titular del CSIC
Inst. de Ciencia de Materiales de Sevilla

A mis abuelos el Mamoun y Rahma

que descansen en paz

Agradecimiento

Índice

Dedicatoria.....	¡Error! Marcador no definido.
Agradecimiento	IV
Resumen	¡Error! Marcador no definido.
Índice	VI
Capítulo 1	2
Introducción, Objetivos y Esquema de Tesis.	2
I. Introducción.....	3
I.1 Fabricación de materiales orgánicos funcionales mediante transporte de vapor. 5	
I.2 Crecimiento de nanohilos orgánicos monocristalinos mediante autoensamblado de moléculas con conjugación π	7
I.3 Control de la energía superficial en sustratos fotoactivos: Activación por luz de óxidos semiconductores.	10
I.4 Materiales híbridos “host-guest” o “anfitrión-huésped”.....	12
I.5 Aplicaciones de sistemas híbridos fluorescentes.	15
I.6 Sensores fotónicos	15
I.7 Emisores blancos	16
II Esquema.	16
III Objetivos.....	17
IV Bibliografía.....	21
Capítulo 2	27
Modo de crecimiento, Microestructura y Propiedades Ópticas de Películas Nanométricas de Rubreno.	27
I. Introducción:.....	28
II. Objetivos:	41
III. Materiales y Métodos.....	42
III.1. Sobre las cámaras de deposición y las células de efusión.....	42
III.2. Sobre los sustratos.....	47
III.3. Sobre la determinación del modo de crecimiento.	48

III.4. Sobre la Caracterización microestructural de las películas.....	50
III.5. Sobre la Caracterización óptica de las películas.	51
III.6. Sobre la derivatización superficial con 1H,1H,2H,2H-perfluorooctil-trietoxi- silano:	52
IV. Resultados:.....	53
IV.1. Primeras etapas de crecimiento a Temperatura ambiente. Estudio por XPS. Análisis de Tougaard.....	53
IV.2. Microestructura de películas nanométricas de Rubreno. Estudio por Microscopía Electrónica y Espectroscopía Óptica Visible.	63
IV.2.1. Deposición sobre SiO ₂	65
IV.2.2. Deposición sobre ITO.	74
IV.2.3. Efecto de la hidrofiliidad de la superficie del ITO sobre la microestructura.	94
IV. Conclusiones.....	105
V. Bibliografía.	110
Capítulo 3.	116
Estudio de la reactividad frente al oxígeno y respuesta sensora de películas nanométricas de rubreno.....	116
I. Introducción:.....	117
II. Materiales y Métodos.	121
III. Resultados y Discusión.	124
III.1. Estudio de la estabilidad frente al oxígeno de películas de rubreno, en la oscuridad, mediante espectroscopía de absorción visible.	124
III.2. Estudio de la reactividad frente al oxígeno de películas de rubreno, mediante espectroscopías de fotoemisión de electrones de rayos X (XPS) y ultravioleta (UPS).....	127
III.3. Estudio de la respuesta sensora de películas de rubreno mediante fluorescencia visible.....	142
IV.CONCLUSIONES.....	153
V. Bibliografía	155
Capítulo 4.	159
Influencia de la microestructura y la activación lumínica de sustratos inorgánicos, sobre la distribución espacial y el grado de agregación de condensados de moléculas orgánicas π conjugadas.	159
I. Introducción:.....	160
I-1. Antecedentes:.....	160

I-2. Objetivos:.....	164
II-Experimental:	165
II-1. Condiciones de preparación de los sustratos:.....	165
II-2. Deposición de nanohilos orgánicos monocristalinos (ONWs):	166
II-3. Caracterización:.....	167
II-4. Simulaciones moleculares:	168
III-Resultados y discusión:	169
III-1. Caracterización de sustratos:.....	169
III-2. Iluminación de las películas delgadas de TiO ₂ e ITO y formación de nanohilos orgánicos.....	171
III-3. Diseño de patrones de crecimiento de ONWs sobre ITO y TiO ₂ mediante irradiación con luz UV:	175
III-4 Estudios “in situ” de XPS:	178
III.4.1-MESO-TiO ₂ :	179
III-5 Simulación por dinámica molecular de la adsorción de PdOEP sobre TiO ₂ , TiO ₂ pre-iluminado y patrones nanométricos:	187
III-6. Efecto de temperatura de los sustratos y tipo de porosidad en la formación de materiales híbridos:	191
IV. Conclusiones:.....	199
V. Bibliografía:	201
Capítulo 5	210
Fabricación de láminas delgadas híbridas mediante la incorporación de moléculas orgánicas fluorescentes en una matriz de SiO ₂ para el desarrollo de emisores de luz blanca y su implementación como cavidad de Bragg.....	210
I. Introducción.....	211
II. Métodos experimentales.....	216
II.1.Fabricación de sistemas híbridos binarios mediante deposición física desde fase vapor (OPVD).	216
II.2. Medida de la concentración de moléculas orgánicas en el sistema híbrido. .	218
II.3. Fabricación del cristal fotónico 1D y microcavidad de Bragg.	220
III. Técnicas de Caracterización:	220
IV. Resultados:.....	221
IV.1 Fabricación de láminas delgadas híbridas mediante GLAD y OPVD incorporando dos moléculas orgánicas funcionales.	221
IV.2 Emisores de luz blanca TPP:Rubreno incorporados en SiO ₂	225

IV.3 Láminas híbridas luminiscentes como defectos de una microcavidad de Bragg para la emisión direccional de luz.	229
V. Conclusiones:	234
VI. Bibliografía.	236
Capítulo 6.	240
CONCLUSIONES.....	240

Capítulo 1

Introducción, Objetivos y Esquema de Tesis.

I. Introducción.

Los móviles inteligentes, las pantallas extra-planas o curvadas, las celdas solares portátiles y las fuentes de luz OLEDs, de sus siglas en inglés “organic light-emitting diodes” son sólo algunos ejemplos de la presencia de la electrónica orgánica en la vida diaria.[1]–[5] Aunque el uso de moléculas orgánicas semiconductoras y polímeros no pueda todavía superar a sus competidores inorgánicos en términos de rendimiento en transporte y carga, vida media y desarrollo industrial presenta ventajas claves desde el punto de vista tecnológico como son su bajo coste, versatilidad en los procesos de síntesis y compatibilidad con un amplio rango de sustratos que abarcan desde el silicio hasta soportes poliméricos flexibles[6]. Entre estas ventajas también cabe resaltar la posibilidad de diseñar las moléculas ad hoc para la aplicación requerida[7]. La Figura 1 recoge alguna de las moléculas orgánicas semiconductoras que forman estructuras poli- y monocristalinas para la fabricación de transistores de efecto de campo. De entre ellas, el rubreno (o 5,6,11,12-tetrafeniltetraceno) ostenta el record en cuanto a movilidad electrónica (hasta de $20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). A lo largo de esta tesis se trabajará con tres moléculas orgánicas funcionales: el rubreno, la porfirina de paladio y una pirazolina.

El auge actual de la electrónica y, por extensión, fotónica orgánica no puede entenderse sin la utilización de moléculas activas con propiedades singulares desde el punto de vista de sus propiedades eléctricas y semiconductoras, fluorescencia, absorción de luz, etc. Sin embargo todavía hoy el desarrollo es mucho mayor desde el punto de vista de la síntesis y diseño molecular que desde la materialización de las posibles aplicaciones de cada molécula funcional. Esto se debe a la dificultad en el estudio de la correlación entre propiedades eléctricas y ópticas frente a la funcionalidad molecular, cristalinidad y microestructura [8]. De hecho, una de los principales hándicaps para una caracterización completa de estas moléculas está en la propia naturaleza de los dispositivos aplicados para evaluar el rendimiento de estos materiales. Por ejemplo, cuando hablamos de moléculas orgánicas semiconductoras con funcionalidad electrónica, en general hablamos de láminas policristalinas formadas por evaporación térmica.

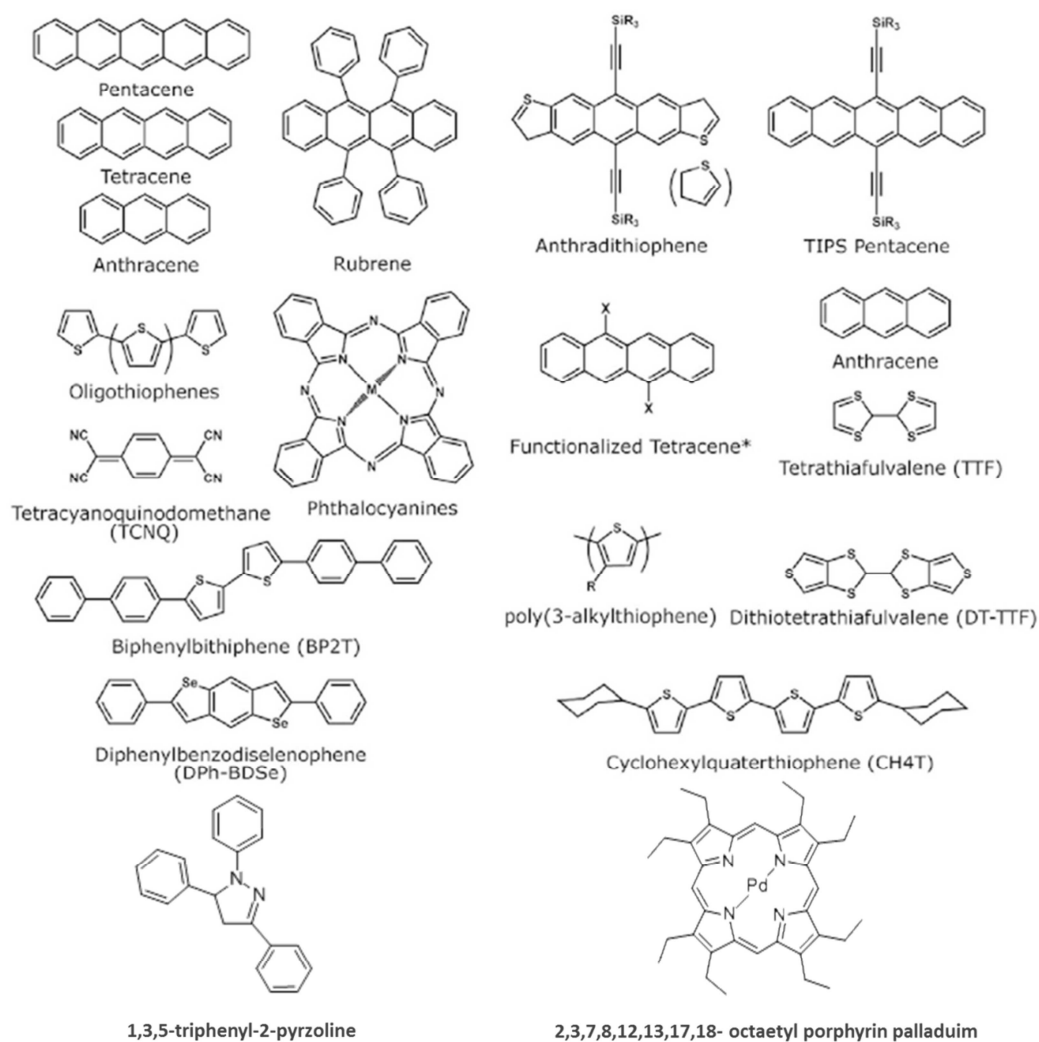


Figura 1. Moléculas orgánicas semiconductoras aplicadas en la fabricación de transistores de efecto de campo de monocristales orgánicos.

En este caso, las variables que determinan la cristalinidad, microestructura, alineamiento y empaquetado molecular van desde el tipo de superficie en el que se depositan a la temperatura del proceso, pureza del material, arquitectura del dispositivo que se pretende testear, condiciones de vacío, etc. De forma que incluso comparando dispositivos con el mismo material activo existen resultados publicados con diferencias de órdenes de magnitud dependiendo de las condiciones de depósito. Por ello, se ha propuesto en una gran medida en la literatura el uso de materiales orgánicos en forma de monocristales con la intención de minimizar el impacto del orden molecular o la calidad del dispositivo en la relación funcionalidad molecular y microestructura cristalina con sus propiedades ópticas y eléctricas [9]–[12]. Estos cristales pueden presentar tamaños desde las decenas de nanómetros hasta varios micrómetros en espesor incluso llegando a

alcanzar dimensiones de centímetros en los cristales planos. Esta metodología permite una caracterización precisa de los materiales orgánicos pero supone importantes desventajas desde el punto de vista de la aplicación práctica final ya que la manipulación de monocristales y su implementación en dispositivos como transistores requiere un alto grado de precisión lo que conlleva procesos lentos y, hasta cierto punto, de baja reproducibilidad. Con todo esto queremos hacer hincapié en que el marco en el que se engloban los resultados de esta tesis está asentándose en la actualidad y todavía quedan muchas preguntas fundamentales que contestar tanto a nivel de fabricación y caracterización como de diseño de dispositivos finales.

I.1 Fabricación de materiales orgánicos funcionales mediante transporte de vapor.

Los materiales orgánicos en forma de lámina delgada policristalina o monocristales extendidos en el plano se fabrican mediante dos metodologías principales, desde fase vapor o desde disolución (Figura 2). Siendo el primero el más extendido ya que el número de moléculas fácilmente sublimables supera con creces el equivalente a moléculas solubles en disolventes comunes. En el desarrollo de esta tesis se presentarán resultados sobre el crecimiento de materiales orgánicos presentando distintas microestructuras mediante un proceso de evaporación-condensación en alto vacío o a presión reducida. Los fundamentos de este proceso son intermedios entre el método de deposición física desde fase vapor PVD (de sus siglas en inglés, Physical Vapor Deposition) ampliamente aplicado en el crecimiento de materiales inorgánicos y el conocido como transporte de vapor, esquematizado en el panel superior de la Figura 2. Por lo general, en el método de transporte de vapor los materiales suelen formarse en la fase vapor y son posteriormente trasladados a un sustrato procesable aunque también existen algunos ejemplos de materiales crecidos directamente de forma soportada [8]. El procedimiento es bastante simple, el material orgánico se sitúa en un evaporador donde se calienta por encima de su temperatura de sublimación. Este evaporador se emplaza en uno de los extremos del tubo y el vapor generado es arrastrado mediante el paso de un gas inerte. Este vapor vuelve a solidificar a lo largo del tubo según las temperaturas de las paredes. Dependiendo del tipo de molécula y del tamaño y forma del material a fabricar este proceso puede durar desde decenas de minutos a varios días. La microestructura y estructura finales dependen explícitamente de la estructura química de la molécula y de su empaquetamiento, específicamente de la fuerza y simetría de las interacciones moleculares.

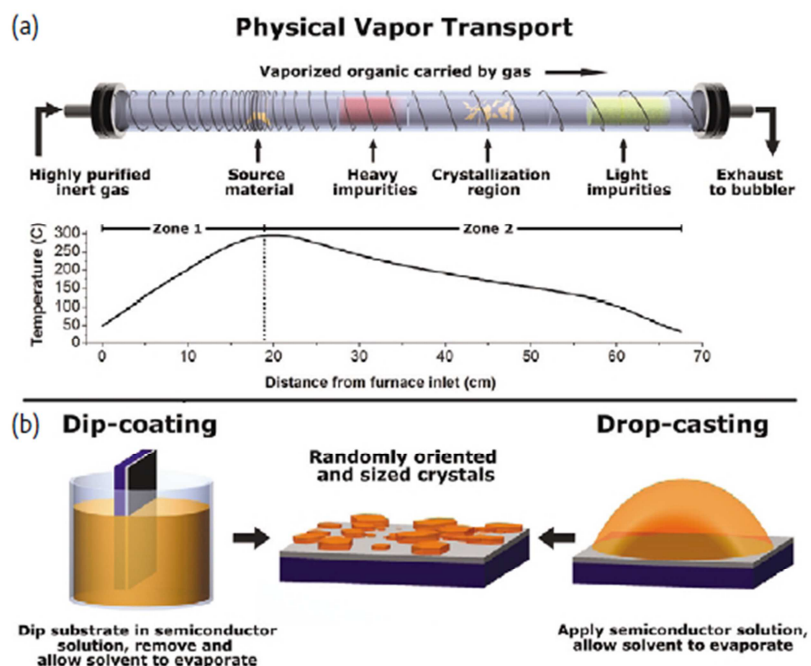


Figura 2. Arriba: a) Esquema de un reactor de cuarzo para la fabricación de materiales orgánicos mediante transporte de vapor. Abajo: b) Deposición desde disolución de materiales orgánicos mediante dip-coating (izquierda) o drop-casting (derecha).

La metodología empleada en esta tesis y detallada en el Capítulo 2 se diferencia esencialmente de los protocolos estándar de transporte de vapor en que el proceso de evaporación-condensación se realiza en alto vacío o a presión reducida de gas inerte, de forma que no hay arrastre de moléculas. De ahora en adelante la denominaremos OPVD de sus siglas en inglés Organic Physical Vapor Deposition. De esta manera se minimizan las posibilidades de formación de agregados en fase vapor y el crecimiento del material orgánico se produce de manera soportada sobre la superficie de los sustratos. A lo largo de esta tesis se analizará como las propiedades de estos sustratos: composición, tensión superficial, porosidad y microestructura y la temperatura de los mismos durante el proceso de deposición afectan al tipo de material crecido. Se estudiará la formación de tres tipos distintos de materiales: láminas delgadas policristalinas (Capítulo 2-3), nanohilos orgánicos monocristalinos (Capítulo 4) y materiales híbridos del tipo “host-guest” o “anfitrión-huesped” (principalmente en el Capítulo 5).

I.2 Crecimiento de nanohilos orgánicos monocristalinos mediante autoensamblado de moléculas con conjugación π .

El interés en el desarrollo de métodos de crecimiento de nanohilos orgánicos monocristalinos ONWs (de sus siglas en Inglés, Organic Nanowires) ha aumentado significativamente en los últimos años dadas las aplicaciones de estos en campos nanosensores de vapores o gases, fototransistores, celdas solares, láseres, elementos de memoria, miniaturización de dispositivos, etc [13] [14][15]. El bajo coste de síntesis de los nanohilos, la alta flexibilidad en composición y su buen rendimiento en las aplicaciones arriba citadas pueden suponer el uso de estos materiales como alternativa sus competidores inorgánicos siempre que se demuestre que son manipulables en la escala micrométrica y que es posible producirlos industrialmente. El principal mecanismo de formación de estos nanohilos es el autoensamblado por conjugación π de moléculas orgánicas o metalorgánicas funcionales. Para lo que es necesario que estas moléculas presenten una estructura plana con un anillo aromático extendido en el plano. Las moléculas en estas nanoestructuras 1D se auto-ensamblan predominantemente en la dirección de conjugación, lo que proporciona una movilidad alta de los portadores de carga a lo largo del eje longitudinal de la nanoestructura. Ejemplos importantes de moléculas que forman ONWs son las ftalocianinas y porfirinas metálicas y los perilenos [16][17]. La Figura 3 Izquierda) muestra el empaquetamiento de una ftalocianina a lo largo del eje del nanohilo con distancias $\pi - \pi$ del orden de 3-5 Å. Como resultado se obtienen nanoestructuras unidimensionales con secciones bien definidas que suelen ser cuadradas o rectangulares Figura 3 Derecha).

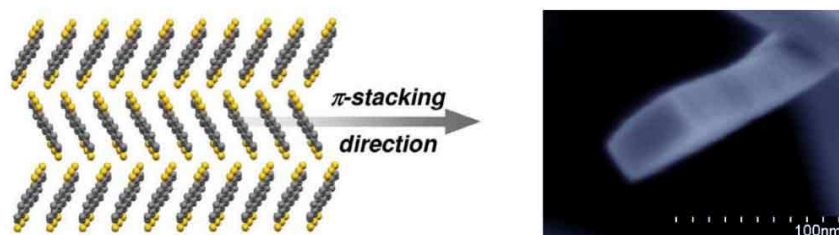


Figura 3. Acoplamiento π , a la izquierda, un esquema de la estructura cristalina formada mediante acoplamiento π , y a la derecha una imagen SEM de un nanohilo monocristalino como ejemplo de esta estructura.

En general, se pueden seguir tres estrategias para lograr el crecimiento de nanohilos orgánicos 1D monocristalinos: el auto-ensamblado en medio líquido[18],

[19], los métodos de plantilla [20] y los procesos de transporte de vapor [21]. Usando este último método se han logrado previamente fabricar transistores basados en nanohilos orgánicos[22].

En nuestro laboratorio se ha puesto a punto en los últimos años la fabricación de nanohilos orgánicos mediante evaporación-condensación a presión reducida, OPVD, que presenta en este caso como gran ventaja la posibilidad de combinación de este método con otras técnicas de deposición o procesado en vacío. Esto ha permitido la formación de nanoestructuras heteroestructuradas e híbridas como por ejemplo nanohilos orgánicos decorados con partículas metálicas, nanoestructuras orgánicas tipo árbol, nanocables orgánicos o heteroestructuras tipo core@shell, etc.[16], [17], [23]–[25].

Uno de los aspectos más importantes esta metodología es que es el primer protocolo universal para la fabricación de ONWs monocristalinos soportados. Universal en dos sentidos: el método está generalizado para distintas moléculas, porfirinas, ftalocianinas, perilenos y otras π -moléculas, y el crecimiento de los ONWs no depende de la naturaleza química de los sustratos como se demuestra en la referencia [17] para la formación de ONWs sobre sustratos metálicos, semiconductores y aislantes. El mecanismo de crecimiento que se ha propuesto consiste en un proceso de cristalización en superficie activado térmicamente. Entre las ventajas de esta técnica para la fabricación en alta densidad de ONWs y su potencial extrapolación industrial pueden mencionarse:

- i) tiempos cortos de crecimiento (**$\sim 10\text{-}20$ minutos**);
- ii) operación en vacío (**$10^{-5}\text{-}10^{-2}$ mbar**);
- iii) autoensamblado de las moléculas en forma de monocristales que crecen desde centros de nucleación bien definidos (nanopartículas metálicas (MNPs), defectos superficiales como la rugosidad inherente a láminas delgadas porosas o superficies angulosas);
- iv) temperaturas de operación bajas (relacionadas con las temperaturas de sublimación en vacío de las moléculas π -conjugadas);
- v) formación de una alta densidad de ONWs a escala de oblea (**$\sim 10^9$ NWs cm^{-2}**);
- vi) total compatibilidad con el uso de máscaras y técnicas litográficas permitiendo la integración directa de los ONWs en dispositivos fotónicos y microelectrónicos.

Un ejemplo de nanofibras 1D que ilustra las posibilidades de este método de evaporación en vacío se recoge en la Figura 4.

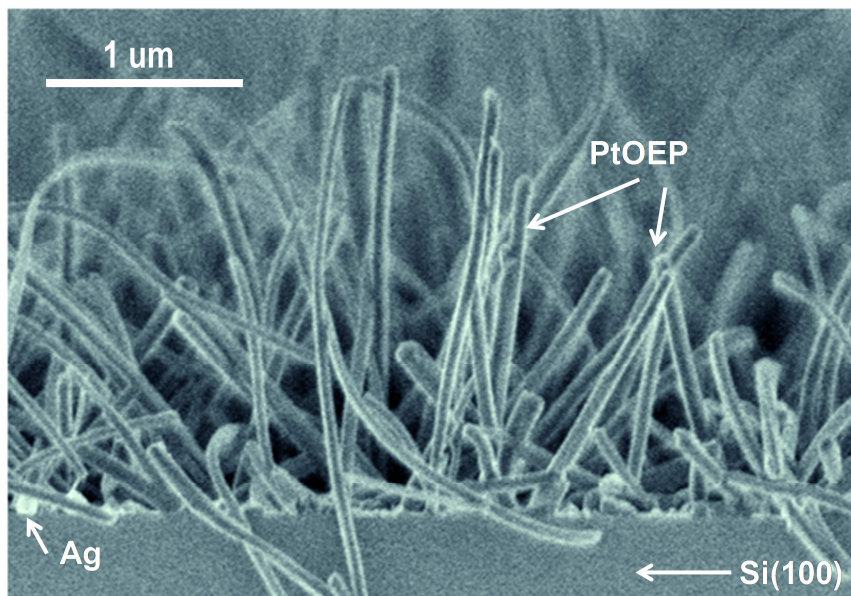


Figura 4. Crecimiento de nanohilos orgánicos mediante OPVD de octaetilporfirina de Platino (PtOEP) sobre nanopartículas de plata soportadas en un sustrato monocristalino de Si.

Típicamente el crecimiento de ONWs por OPVD se desarrolla a partir de un mecanismo de nucleación sobre ciertos centros superficiales de características adecuadas. Estos centros de nucleación se pueden generar de diversas maneras, habiéndose reportado que como tal pueden actuar nanopartículas metálicas o sitios superficiales singulares con una alta rugosidad. Se ha propuesto un modelo que explica la formación de ONWs sobre estos centros por apilamiento de moléculas con nubes de electrones π que implica la difusión de estas moléculas sobre la superficie del sustrato y su anclaje en los sitios de nucleación a partir de los cuales crece la nanoestructura por interacción entre las nubes de electrones ([17]).

Además de la naturaleza de la molécula empleada, un parámetro importante en la formación de ONWs es el sustrato sobre el que se pretenden soportar. En este sentido, existe un estudio previo de Borrás et al. [17] donde se evaluó la influencia del sustrato en las nanoestructuras formadas. En el mismo se estudiaron tres factores de crecimiento fundamentales: la dependencia con la velocidad de crecimiento, la rugosidad y morfología de los sustratos y la evolución con la temperatura del sustrato. Las conclusiones a las que se llegaron fueron las siguientes:

- Existe un límite inferior en la velocidad de crecimiento para producir nanohilos. Por encima de este límite se logra la formación de nanohilos en la superficie del sustrato con una densidad alta. Para mayores velocidades de crecimiento se forman nanohilos que son generalmente más gruesos (Figura 5).

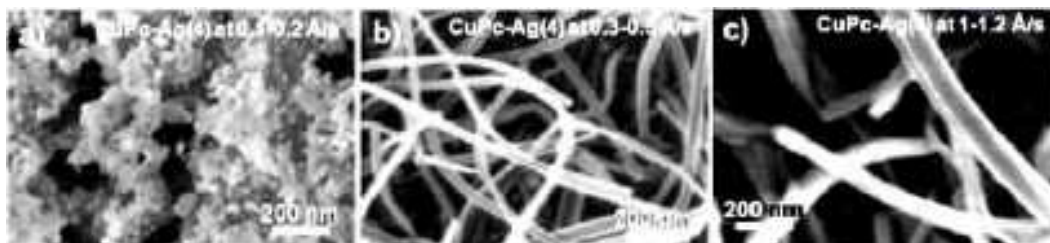


Figura 5. Dependencia de la velocidad de crecimiento de los ONWs. Imágenes SEM de deposiciones de CuPc sobre sustratos a 240°C a diferentes velocidades de crecimiento como se indica en cada panel.

- Sobre sustratos planos, donde no hay puntos de nucleación, crecen una baja densidad de nanohilos, con una altura menor y un espesor mayor que los óptimos. Para sustratos con nanopartículas metálicas separadas de tamaño por debajo de los 100 nm se consiguen grandes densidades de nanohilos. El mismo efecto se observa cuando se trata de sustratos formados por capas de TiO₂ rugosas, donde se consigue una mayor densidad conforme aumenta su rugosidad.
- La temperatura de los sustratos juega un papel crucial en el crecimiento, encontrándose la siguiente relación general entre la temperatura de los sustratos ($T_{\text{sustratos}}$) y la temperatura de sublimación del material a la presión de trabajo ($T_{\text{Sublimación}}$): $T_{\text{sustratos}} > 0.5 T_{\text{Sublimación}}$.

I.3 Control de la energía superficial en sustratos fotoactivos: Activación por luz de óxidos semiconductores.

En el transcurso de esta tesis, más allá del uso de nanopartículas metálicas como centros de nucleación y crecimiento de las nanohilos, se estudiará también el efecto de superficies nanoestructuradas de materiales óxidos crecidos mediante distintos métodos.

En este estudio, se ha puesto de manifiesto que superficies muy rugosas de materiales óxidos pueden también proporcionar centros de nucleación efectivos a partir de los cuales crecer las nanoestructuras. La conjunción de una alta rugosidad con una alta porosidad en estas capas y el efecto de estos parámetros sobre la fabricación de

materiales híbridos orgánico-inorgánicos constituyen además un elemento esencial en el desarrollo general de esta tesis.

Un elemento fundamental del presente trabajo es el desarrollo de nuevas metodologías que operen en condiciones de vacío para la fabricación de sistemas híbridos orgánico-inorgánicos. Como ya se ha avanzado, la parte inorgánica que se utiliza para estos desarrollos está constituida por láminas delgadas y superficies de óxidos que siendo transparentes en el rango de longitudes de onda de la absorción/fluorescencia de las moléculas orgánicas consideradas, permiten desarrollar nuevos sistemas más robustos tras la incorporación y/o distribución de la parte orgánica en los mismos. Otra característica importante de estos óxidos que no se ha mencionado todavía es su carácter foto-activo, entendiéndose por tal la cualidad que presentan algunos óxidos semiconductores de banda ancha de activar su superficie cuando se irradian con luz de longitud de onda mayor que la zona de energías prohibidas del semiconductor [26].

El ejemplo más típico de óxido foto-activo es el TiO_2 , un óxido que al irradiarse con luz de $\lambda < 380$ nm actúa como fotocatalizador para una gran variedad de procesos y reacciones [27], como electrodo en celdas fotoelectroquímicas [28] o para el desarrollo de superficies autolimpiables [28]. Otros óxidos como el ZnO , el WO_3 o incluso el ITO (“Indium tin oxide”) también presentan distintos tipos de fotoactividad cuando se irradian con luz de la longitud de onda adecuada [29]. Los mecanismos básicos que inducen la foto-actividad del TiO_2 han sido objeto de numerosos estudios a lo largo de varias décadas, siendo un principio universalmente aceptado que la irradiación del óxido con fotones de una energía mayor que la banda de energía prohibida del óxido genera un par electrón-hueco, el primero excitado a la banda de conducción y el segundo en la banda de valencia. Cuando el electrón y el hueco acceden a la superficie son capaces de reaccionar con las distintas especies químicas que se encuentren en la misma. Esta es la base de la actividad fotocatalítica del óxido y del efecto de “autolimpieza” reconocido sobre las superficies del mismo. Este último efecto se relaciona con la cualidad de este óxido de transformar las condiciones de mojado de su superficie de hidrofóbico a superhidrofílico tras la irradiación con luz UV [30]. Aunque las causas de esta transformación son todavía objeto de debate, con hipótesis que la atribuyen a la eliminación de residuos orgánicos de la superficie por procesos de foto-oxidación [31] [32] o a la hidroxilación adicional de la superficie tras la irradiación en aire, en esta tesis

se ha aceptado implícitamente que este segundo tipo de procesos es el responsable de la transformación superhidrofóbica.

A lo largo del desarrollo de este trabajo de Tesis, el control de los procesos de crecimiento de nanoestructuras orgánicas mediante la pre-irradiación de óxidos semiconductores ha sido uno de los puntos más singulares que, según entendemos, puede servir como una aproximación metodológica única para el procesamiento de una gran variedad de materiales. Dado su interés y su carácter general ha parecido conveniente desarrollar una serie de modelos teóricos que puedan dar cuenta de las causas últimas que condicionan el diferente comportamiento de la superficie de óxidos semiconductores cuando se han sometido a iluminación con luz de energía mayor que la banda de energías prohibidas del óxido. Este estudio teórico se ha realizado en colaboración con el Dr. Said Hamad de la Universidad Pablo de Olavide y ha pretendido establecer la existencia de correlaciones entre la distinta capacidad de difusión superficial de moléculas de porfirina sobre superficies de TiO_2 sin grupos OH adsorbidos o sobre otra totalmente hidroxilada.

En estudios previos de nuestro grupo de investigación se pudo poner de manifiesto que láminas delgadas de TiO_2 porosas cambian su capacidad de incorporar en sus poros moléculas de rodamina desde fase líquida cuando la capa del óxido ha sido previamente irradiada con luz UV [33]. Esta serie de resultados indican que la superficie, tanto interior como exterior, de láminas delgadas porosas presenta un efecto de “memoria” cuando han sido previamente iluminadas. En este trabajo se ha utilizado este procedimiento de activación para desarrollar procesos controlados de fabricación de sistemas híbridos orgánico-inorgánicos utilizando capas delgadas porosas de TiO_2 e ITO irradiadas y sin irradiar y procesos de evaporación de moléculas orgánicas en vacío. La posibilidad de controlar la distribución lateral de la iluminación de la superficie de las capas utilizando máscaras posibilita el desarrollo de técnicas litográficas simples que sirvan para el control a la microescala de las propiedades de luminiscencia de dispositivos fotónicos. Este punto será también objeto de estudio dentro del Capítulo 3.

I.4 Materiales híbridos “host-guest” o “anfitrión-huésped”.

El desarrollo de nuevas metodologías para la preparación de materiales híbridos orgánico-inorgánicos con propiedades fotónicas controladas, donde la parte orgánica

está formada por moléculas con propiedades fotónicas definidas es un área de investigación de gran interés actual con importantes aplicaciones potenciales en campos tales como los emisores blancos, sensores fotónicos o el desarrollo de celdas fotovoltaicas híbridas. Sólo a título de ejemplo, entre de la multitud de métodos y sistemas propuestas en la literatura para la fabricación de celdas solares, existen aproximaciones consistentes en el desarrollo de heterouniones de material orgánico conductor de huecos ((3-hexyl)thiophene (P3HT) depositado por spin coating sobre los nanocables de semiconductor inorgánico (ZnO o TiO₂[34]–[36].

En el presente trabajo de tesis se ha querido incidir en el desarrollo de las OPVD para el desarrollo de sistemas híbridos orgánicos-inorgánicos. En concreto se ha pretendido avanzar en la puesta a punto de técnicas de procesado para la fabricación “a la carta” de sistemas híbridos formados por una componente orgánica integrada por moléculas luminiscentes y sustratos formados por capas de óxidos inorgánicos donde el control de la rugosidad y de la porosidad constituye la variable esencial. Uno de los objetivos fundamentales del trabajo ha sido lograr la incorporación y dispersión de las moléculas orgánicas dentro de los poros de las capas inorgánicas evitando la formación de material sobre la superficie de esta. En ese sentido, resulta evidente que un elemento esencial para el desarrollo de este trabajo haya sido la utilización de sustratos inorgánicos con características morfológicas (rugosidad y porosidad) muy bien controladas. Para ello se han utilizado capas de óxidos inorgánicos crecidos mediante evaporación (PVD) a ángulo rasante (GLAD[37]–[41]. El laboratorio donde se ha desarrollado esta tesis tiene una amplia experiencia en la síntesis de capas delgadas mediante la técnica de PVD-GLAD, utilizando para ello la evaporación mediante cañón de electrones. En este tipo de procesos, la llegada al sustrato del vapor del material óxido a un ángulo muy rasante respecto de la superficie induce la formación de capas nanocolumnares muy porosas debido a los efectos de sombra que intervienen durante el crecimiento de las mismas [37], [38], [42]–[45]. La Figura 6 muestra a título de ejemplo una serie de imágenes SEM en sección transversal de capas de TiO₂ crecidas mediante esta técnica variando el ángulo de llegada del material al sustrato. Puede apreciarse con facilidad que la nanoestructura de las capas (ángulo de inclinación de las nanocolumnas, separación entre ellas, así como su rugosidad superficial, aunque esta no se muestre en la figura) varía significativamente según el ángulo de llegada del material evaporado al sustrato. Desde el punto de vista de sus propiedades ópticas, y pese a ser capas muy

porosas, las mismas presentan la particularidad de apenas desarrollar efectos de dispersión de luz. Esta característica las constituye como sustratos ideales para fabricar dispositivos ópticos, siendo este un motivo adicional para su elección en esta tesis como sustratos para la fabricación de materiales híbridos con propiedades fotónicas singulares.

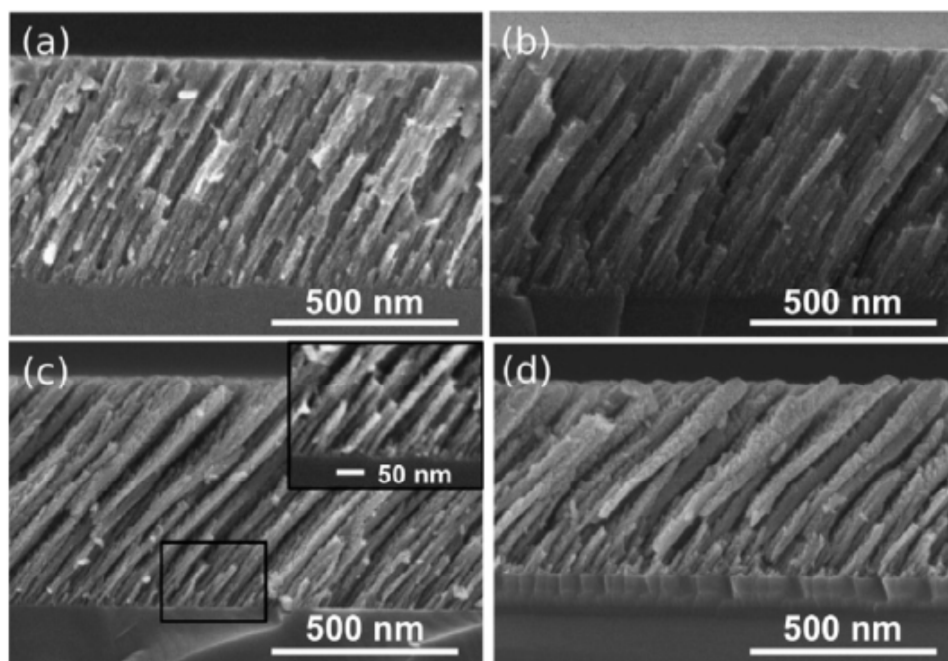


Figura 6. Imágenes SEM en sección transversal correspondientes a capas de TiO_2 preparadas mediante PVD-GLAD a cuatro ángulos de inclinación del sustrato respecto del flujo de llegada del óxido evaporado. a) 60° , b) 70° , c) 80° y d) 85° respecto de la normal al sustrato.

Las moléculas orgánicas que se usarán a lo largo de esta tesis son bien conocidas por sus propiedades de fluorescencia y, en algunos casos cuando se encuentran agregadas en forma de cristales, también porque presentan comportamientos eléctricos singulares. Aunque en cada uno de los capítulos de esta tesis se hará una presentación más detallada de las propiedades de interés que han justificado su selección y estudio, conviene hacer aquí una descripción somera de las mismas, así como de la estructura geométrica de cada una de ellas. Todas estas moléculas tienen como característica común que pueden evaporarse sin descomposición y que, por lo tanto, pueden utilizarse para el procesamiento de materiales usando técnicas de OPVD. Por otro lado, su interés en relación con los trabajos que se han realizado en el marco de esta tesis doctoral, proceden de todos los casos de sus propiedades de fotoluminiscencia y, en algún caso de ellas que se verá con más detalle en el Capítulo 3, en la capacidad de limitar (“quenching” en la terminología en inglés) dicha emisión de fluorescencia mediante su

interacción con el medio ambiente[46]–[48]. El desarrollo de emisores de luz blanca mediante la combinación de efectos de fluorescencia de varias de esas moléculas o el de sensores por su interacción con el aire, serán algunas de las aplicaciones cuyo desarrollo se abordará en el transcurso de esta tesis[49]–[51].

I.5 Aplicaciones de sistemas híbridos fluorescentes.

En este trabajo de tesis se ha desarrollado una serie de sistemas híbridos orgánico-inorgánicos con aplicaciones potenciales como sensores fotónicos, emisores blancos y sistemas con fluorescencia controlada. Además de la singularidad ya comentada de utilizar para su desarrollo procesos de evaporación de la fase orgánica, ha sido una aspiración de este trabajo el desarrollar procesos que permitan un crecimiento dirigido con orden a la microescala. Es decir, el desarrollo de procesos que posibiliten un “patterning” o marcado en el orden de las micras. Como se ha indicado más arriba el uso del efecto de “memoria” que presentan las capas de óxido fotoactivo tras su irradiación UV ha sido la herramienta litográfica básica utilizada con este propósito.

Bien en estructuras controladas lateralmente a la microescala o sobre superficies continuas, la base física de la funcionalidad final de los distintos materiales sintetizados y dispositivos generados debe relacionarse con propiedades básicas de las moléculas orgánicas utilizadas, considerándose aquí conveniente desarrollar brevemente los conceptos básicos en que se fundamentan las aplicaciones investigadas. Para cada caso, se presenta una introducción más pormenorizada en el capítulo correspondiente.

I.6 Sensores fotónicos

Es conocido que las moléculas de Rubreno son muy sensibles al oxígeno ambiental y que esta sensibilidad se ve exaltada cuando las moléculas se agregan en pequeños aglomerados amorfos o se dispersan sobre medios continuos como superficies u otras [46]–[48], [52]–[56]. Por el contrario, cuando las moléculas de este compuesto aglomeran en forma de cristales compactos, su sensibilidad al ambiente disminuye debido a la inaccesibilidad de las moléculas de oxígeno. En este trabajo, este efecto se ha utilizado para el desarrollo de sensores acumulativos de oxígeno, siguiendo el grado de fluorescencia de moléculas de rubreno con un grado de aglomeración controlado por su incorporación sobre o en el interior de capas delgadas de óxido. La propiedad que se ha monitorizado es el grado de disminución en la intensidad de la emisión de

fluorescencia de los sistemas estudiados al ser esta propiedad directamente relacionable con la concentración de oxígeno en el medio. En el curso de esta investigación se ha estudiado también la influencia de otros factores, tanto referidos al grado de dispersión del rubreno como la magnitud de la irradiación primaria o la presencia de otros agentes gaseosos en el medio.

I.7 Emisores blancos

En un trabajo pionero de J. Yao y colaboradores[50], estos autores pusieron de manifiesto que era posible obtener emisores blancos basados en nanofibras mixtas de rubreno y TPP (1,3,5-trifenil-2-pirazolina), donde el efecto fotónico básico era la excitación del rubreno a través de la TPP excitada a su vez mediante luz UV. El uso de nanohilos monocristalinos como fuente de luz presenta diversos inconvenientes, entre los que pueden mencionarse la posibilidad de efectos de scattering o su poca robustez mecánica. En esta tesis se ha querido buscar una solución a esos problemas y tratar de desarrollar fuentes de luz blanca basadas en el mismo principio físico pero más robusto y con una base de uso más universal y no ligado necesariamente al uso de ONWs. Para ello se ha puesto a punto una metodología que implica la incorporación en procesos de evaporación de, tanto moléculas de rubreno como de TPP, en el interior de los poros de una capa GLAD de óxido. La posibilidad de controlar estos procesos de incorporación a la microescala mediante OPVD y su compatibilidad con técnicas como GLAD o magnetron sputtering ha permitido implementar la capa híbrida como defecto en un cristal fotónico dando lugar a la formación de una cavidad de Bragg fluorescentes. Estos resultados se han incluido en el Capítulo 4 de esta tesis.

II Esquema.

A partir de los antecedentes descritos previamente, el presente trabajo de tesis doctoral se ha organizado según el esquema que se indica a continuación:

Básicamente esta estructura organiza el trabajo en un total de cuatro capítulos de resultados cada uno tratando un problema concreto de los que se han venido desgranando a lo largo de esta introducción. Un capítulo final de conclusiones resume los principales resultados de este trabajo y plantea las posibles líneas futuras de desarrollo del mismo.

A continuación se incluye un breve resumen del contenido de cada capítulo:

Capítulo 1. Introducción, Objetivos y Esquema.

Capítulo 2. Se realizará una descripción pormenorizada del desarrollo de la técnica OPVD para la formación de láminas soportadas de rubreno. Se estudiarán las propiedades ópticas de estas láminas en relación a su microestructura y tipo de sustratos sobre el que se depositen. En este capítulo se presentan los primeros resultados sobre la formación de capas híbridas de rubreno-óxidos GLAD.

Capítulo 3. Este capítulo está centrado en el uso del rubreno como sensor fotónico de oxígeno en gas.

Capítulo 4. Este capítulo se dedicará a la formación controlada de nanohilos orgánicos de porfirina de Paladio (PdOEP) sobre superficies de óxidos fotoactivos, concretamente capas microporosas y/o mesoporosas de TiO_2 e ITO. Al final del mismo se detallará la metodología desarrollada para la incorporación de estas moléculas en el interior de los poros de láminas GLAD.

Capítulo 5. En este capítulo la fabricación de sistemas híbridos se extrapolará a la incorporación de dos moléculas funcionales distintas, rubreno y TPP, dentro de la matriz de SiO_2 -GLAD. Se establecerán las condiciones de trabajo óptimas y relación en concentración de las moléculas para la fabricación de un emisor de luz blanca. Finalmente esta lámina híbrida se incorporará como defecto en una cavidad Bragg y se estudiará la emisión en función del ángulo de excitación del sistema.

Capítulo 6. Conclusiones.

III Objetivos.

El primer objetivo general de esta tesis es la fabricación de materiales orgánicos soportados y funcionales mediante el desarrollo de la técnica de deposición física desde fase vapor (OPVD). Se pretenden fabricar tres tipos principales de materiales, láminas delgadas policristalinas de rubreno, nanohilos orgánicos monocristalinos de porfirina y materiales híbridos óxido inorgánico – molécula orgánica funcional. El segundo objetivo general es establecer las relaciones entre la microestructura y cristalinidad de los materiales orgánicos basados en la molécula rubreno con sus propiedades ópticas, electrónicas y sensoras. Como tercer objetivo se plantea establecer las condiciones de

preparación de láminas híbridas consistentes en la incorporación de una o varias moléculas orgánicas en los poros de láminas de óxido de silicio y óxido de titanio con microestructura columnar.

A continuación se detalla de manera pormenorizada los objetivos particulares de cada capítulo.

Capítulo 2. Modo de crecimiento, Microestructura y Propiedades Ópticas de Películas Nanométricas de Rubreno.

En este Capítulo de Tesis, hemos abordado el estudio de la microestructura de películas de rubreno, preparadas por evaporación-condensación en alto vacío, sobre dos sustratos prototípicos de elevado interés tecnológico: SiO₂ e ITO.

El objetivo último de este estudio es adquirir conocimiento básico que permita dirigir y controlar a voluntad la microestructura de películas de rubreno, o de otras moléculas orgánicas semejantes, de acuerdo con los requerimientos que impongan su aplicación concreta. Por ejemplo, para su uso en electrónica, es deseable que las mismas sean continuas, homogéneas en grosor, cristalinas, con grandes tamaños cristalinos y baja concentración de defectos mientras que para su empleo como sensores sería deseable justamente lo contrario: elevada relación superficie/volumen, alta sensibilidad a la adsorción de gases, etc.

Para abordar este trabajo, hemos contado de forma intensiva con las siguientes técnicas de análisis:

- a) la fotoemisión de electrones de rayos X, XPS, técnica de análisis con sensibilidad superficial que permite obtener información sobre las primeras etapas del proceso de deposición, desde una fracción de monocapa hasta unos pocos nanómetros de espesor. Este conocimiento se logra mediante el estudio cuantitativo de los fondos (líneas bases) de las señales de fotoemisión, mediante los algoritmos propuestos por el Prof. S. Tougaard (Universidad de Odense, Dinamarca), y cuya valía ha sido sobradamente probada en el laboratorio del autor y otros muchos.
- b) La microscopía electrónica de barrido, SEM, que permite visualizar microestructuras desde unas decenas hasta varios centenares de nm.

- c) Las espectroscopías ópticas de absorción y fluorescencia de luz visible y ultravioleta, que permiten conocer sobre las transiciones permitidas entre estados electrónicos en las moléculas de rubreno, que se hallan afectadas por su estructura y microestructura. Adicionalmente, se han empleado también, si bien de forma puntual, otras técnicas de caracterización, como la Fotoemisión de Fotoelectrones de Ultravioleta (UPS), la Difracción de rayos X y la medida del Ángulo de Contacto líquido-sólido.

Capítulo 3. Estudio de la reactividad frente al oxígeno y respuesta sensora de películas nanométricas de rubreno.

En este capítulo, y como complemento a los estudios de la bibliografía citados, nos propusimos estudiar la cinética de oxidación de películas nanométricas de rubreno mediante espectroscopía de absorción, y como ésta se ve afectada por su microestructura. Adicionalmente, hemos investigado los cambios composicionales y electrónicos experimentados por la superficie de estas películas cuando son expuestas a oxígeno en la oscuridad o bajo irradiación simultánea con luz visible ($\lambda > 242$ nm) y con luz ultravioleta ($\lambda > 150$ nm). Para ello, hemos empleado, alternadamente, las técnicas de fotoemisión de electrones ultravioleta (UPS) y de rayos X (XPS), sobre muestras de rubreno depositado sobre plata policristalina.

Finalmente hemos explorado las posibilidades de uso de las películas de rubreno como sensores ópticos de oxígeno a temperatura ambiente. Más concretamente, se ha estudiado como la presión parcial de oxígeno afecta a las características de fotoluminiscencia de las películas de rubreno, en función de sus propiedades microestructurales. Para ello, se ha contado con el conjunto de muestras preparadas y descritas en el Capítulo anterior, depositadas sobre dos sustratos de diversa naturaleza química (SiO_2 e ITO) y con una variada cristalinidad y microestructura. Además, a la vista de los resultados obtenidos con este conjunto inicial de muestras, se han fabricado varias muestras “ad hoc”, mediante infiltración de rubreno en los poros accesibles de películas porosas de SiO_2 , al objeto de estabilizar y maximizar la respuesta sensora. Este método ha permitido obtener nano cristalitos de este material con bajo contenido en defectos.

Capítulo 4. Influencia de la microestructura y la activación lumínica de sustratos inorgánicos, sobre la distribución espacial y el grado de agregación de condensados de moléculas orgánicas π conjugadas.

Siguiendo la línea de investigación de diversos trabajos previos, el objetivo genérico de este capítulo es la deposición y crecimiento selectivo (litográfico) de ONWs sobre superficies de óxidos, mediante el control de la porosidad e hidrofiliidad de su superficie. En concreto se ha utilizado como modelo la molécula de 2,3,7,8,12,13,17,18-octaetilporfirina de paladio (en lo sucesivo, PdOEP). Esta molécula presenta luminiscencia en el visible, tanto en forma de agregados policristalinos como de nanohilos monocristalinos, lo que facilita el seguimiento de sus propiedades ópticas. Además, la presencia de Pd en la molécula permite el estudio inequívoco por XPS del proceso de adsorción de las primeras moléculas, antes incluso de la formación de la primera monocapa. Aunque este trabajo se ha centrado en la PdOEP, se esperan resultados similares usando otras moléculas orgánicas con estructuras electrónicas π conjugadas. Por lo que sabemos, esta es la primera vez que se plantea en la literatura un objetivo semejante.

Además, abordaremos en este capítulo la fabricación de películas delgadas híbridas orgánico-inorgánica, mediante la sublimación-condensación controlada de moléculas orgánicas sobre poros abiertos de TiO_2 y microestructuras ITO.

Capítulo 5. La integración de los emisores de luz blanca orgánicos en los cristales fotónicos y microcavidades Bragg mediante evaporación.

El presente trabajo tiene como objetivo principal, el desarrollo de la estrategia OPVD, para la incorporación de varias moléculas de colorantes orgánicos en los poros de las películas delgadas inorgánicas utilizadas como sistema anfitrión. Se utilizarán dos moléculas, el rubreno que emite en color naranja y la TPP que es emisor en el azul. La combinación de ambas emisiones da lugar a luz blanca por lo que otro objetivo de este capítulo es encontrar la relación óptima rubreno:TPP para conseguir una emisión satisfactoria en el blanco.

Por otra parte, utilizar las capacidades de integración ofrecidas por los procedimientos de deposición física desde fase vapor (PVD), para integrar la capa híbrida como un defecto óptico dentro de un cristal fotónico 1D.

IV Bibliografía.

- [1] Y. Karzazi, J. Cornil and J. L. Brédas, “Negative differential resistance behavior in conjugated molecular wires incorporating spacers: A quantum-chemical description,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 20, pp. 10076–10084, 2001.
- [2] A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel and S. a. Jenekhe, “Electron transport materials for organic light-emitting diodes,” *Chem. Mater.*, vol. 16, pp. 4556–4573, 2004.
- [3] L. S. Hung and C. H. Chen, “Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 39, pp. 143–222, 2002.
- [4] M. C. Hamilton, S. Martin and J. Kanicki, “Thin-film organic polymer phototransistors,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 51, no. 6, pp. 877–885, 2004.
- [5] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery and Y. Yang, “High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends,” *Nat. Mater.*, vol. 4, no. November, pp. 864–868, 2005.
- [6] Y. Karzazi, “Organic Light Emitting Diodes: Devices and applications,” *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 5, no. 1, pp. 1–12, 2014.
- [7] S. Günes, H. Neugebauer and N. S. Sariciftci, “Conjugated polymer-based organic solar cells,” *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 4, pp. 1324–38, Apr. 2007.
- [8] C. Reese and Z. Bao, “High-resolution measurement of the anisotropy of charge transport in single crystals,” *Adv. Mater.*, vol. 19, pp. 4535–4538, 2007.
- [9] L. B. Roberson, J. Kowalik, L. M. Tolbert, C. Kloc, R. Zeis, X. Chi, R. Fleming and C. Wilkins, “Pentacene disproportionation during sublimation for field-effect transistors,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 4, pp. 3069–3075, 2005.
- [10] V. Podzorov, E. Menard, a. Borissov, V. Kiryukhin, J. a. Rogers and M. E. Gershenson, “Intrinsic charge transport on the surface of organic semiconductors,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, no. August, pp. 1–4, 2004.
- [11] R. Zeis, C. Besnard, T. Siegrist, C. Schlockermann, X. Chi and C. Kloc, “Field effect studies on rubrene and impurities of rubrene,” *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 3, pp. 244–248, 2006.
- [12] D. V. Lang, X. Chi, T. Siegrist, a. M. Sergent and a. P. Ramirez, “Amorphouslike density of gap states in single-crystal pentacene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, no. August, pp. 8–11, 2004.

- [13] F. S. Kim, G. Ren and S. a. Jenekhe, "One-Dimensional Nanostructures of π -Conjugated Molecular Systems: Assembly, Properties, and Applications from Photovoltaics, Sensors, and Nanophotonics to Nanoelectronics .," *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 3, pp. 682–732, Feb. 2011.
- [14] H. Liu, Y. Li and D. Zhu, "Synthesis and properties of π conjugated organic molecular one-dimensional nanomaterials," *Int. J. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 1/2, p. 197, 2007.
- [15] L. Zang, Y. Che and J. S. Moore, "One-dimensional self-assembly of planar π -conjugated molecules: adaptable building blocks for organic nanodevices.," *Acc. Chem. Res.*, vol. 41, no. 12, pp. 1596–608, Dec. 2008.
- [16] M. Alcaire, J. R. Sanchez-Valencia, F. J. Aparicio, Z. Saghi, J. C. Gonzalez-Gonzalez, A. Barranco, Y. O. Zian, A. R. Gonzalez-Elipe, P. Midgley, J. P. Espinos, P. Groening and A. Borras, "Soft plasma processing of organic nanowires: a route for the fabrication of 1D organic heterostructures and the template synthesis of inorganic 1D nanostructures.," *Nanoscale*, vol. 3, no. 11, pp. 4554–9, Nov. 2011.
- [17] A. Borras, O. Gröning, M. Aguirre, F. Gramm, and P. Gröning, "One-step dry method for the synthesis of supported single-crystalline organic nanowires formed by pi-conjugated molecules.," *Langmuir*, vol. 26, no. 8, pp. 5763–71, Apr. 2010.
- [18] C. G. Claessens, U. Hahn, and T. Torres, "Phthalocyanines: from outstanding electronic properties to emerging applications.," *Chem. Rec.*, vol. 8, no. 2, pp. 75–97, Jan. 2008.
- [19] Z. Wang, C. J. Medforth and J. a. Shelnutt, "Self-metallization of photocatalytic porphyrin nanotubes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, pp. 16720–16721, 2004.
- [20] L. Zhao, W. Yang, Y. Ma, J. Yao, Y. Li and H. Liu, "Perylene nanotubes fabricated by the template method.," *Chem. Commun. (Camb).*, no. 19, pp. 2442–2443, 2003.
- [21] Q. Tang, H. Li, Y. Liu and W. Hu, "High-performance air-stable n-type transistors with an asymmetrical device configuration based on organic single-crystalline submicrometer/nanometer ribbons," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, pp. 14634–14639, 2006.
- [22] A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, S. A. Jenekhe, Z. Bao and Y. Xia, "Introducing organic nanowire transistors," *Materials Today*, vol. 11. pp. 38–47, 2008.

- [23] A. Borrás, M. Aguirre, O. Gröning, C. Lopez-Cartes and P. Gröning, "Synthesis of Supported Single-Crystalline Organic Nanowires by Physical Vapor Deposition," *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 24, pp. 7371–7373, Dec. 2008.
- [24] A. Borrás, O. Gröning, J. Köble and P. Gröning, "Connecting organic nanowires.," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 47, pp. 4816–9, Dec. 2009.
- [25] A. Borrás, P. Gröning, J. R. Sanchez-Valencia, A. Barranco, J. P. Espinos and A. R. Gonzalez-Elipé, "Air-and light-stable superhydrophobic colored surfaces based on supported organic nanowires.," *Langmuir*, vol. 26, no. 3, pp. 1487–92, Feb. 2010.
- [26] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe, "Light-induced amphiphilic surfaces," *Nature*, vol. 388, no. 6641, pp. 431–432, Jul. 1997.
- [27] A. Fujishima, D. . Tryk and K. Honda, "TiO₂ photocatalysts and diamond electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 28, pp. 4683–4690, Oct. 2000.
- [28] A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe, K. Takai, G. Yamauchi and A. Fujishima, "Transparent Superhydrophobic Thin Films with Self-Cleaning Properties," *Langmuir*, vol. 16, no. 17, pp. 7044–7047, Aug. 2000.
- [29] V. Rico, C. López, a. Borrás, J. P. Espinós and a. R. González-Elipé, "Effect of visible light on the water contact angles on illuminated oxide semiconductors other than TiO₂," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 17, pp. 2944–2949, Nov. 2006.
- [30] K. Guan, "Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO₂/SiO₂ films," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 191, no. 2–3, pp. 155–160, Feb. 2005.
- [31] M. L. Sushko, A. Y. Gal, and A. L. Shluger, "Interaction of organic molecules with the TiO₂ (110) surface: ab initio calculations and classical force fields.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 10, pp. 4853–62, Mar. 2006.
- [32] P. Persson, S. Lunell and L. Ojamäe, "Electronic interactions between aromatic adsorbates and metal oxide substrates calculated from first principles," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 364, no. 5–6, pp. 469–474, Oct. 2002.
- [33] J. R. Sánchez Valencia, A. Borrás, A. Barranco, V. J. Rico and J. P. Espinós, "Preillumination of TiO₂ and Ta₂O₅ Photoactive Thin Films As a Tool to Tailor the Synthesis of Composite Materials," *Langmuir*, vol. 24, no. 17, pp. 9460–9469, 2008.
- [34] L. E. Greene, M. Law, B. D. Yuhas and P. Yang, "ZnO-TiO₂ core-shell nanorod/P3HT solar cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 50, pp. 18451–18456, 2007.

- [35] Q. Wei, K. Hirota, K. Tajima and K. Hashimoto, "Design and Synthesis of TiO₂ Nanorod Assemblies and Their Application for Photovoltaic Devices," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 21, pp. 5080–5087, Oct. 2006.
- [36] K. Takanezawa, K. Hirota, Q.S. Wei, K. Tajima and K. Hashimoto, "Efficient Charge Collection with ZnO Nanorod Array in Hybrid Photovoltaic Devices," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 19, pp. 7218–7223, May 2007.
- [37] L. González-García, I. González-Valls, M. Lira-Cantu, A. Barranco and A. R. González-Elipe, "Aligned TiO₂ nanocolumnar layers prepared by PVD-GLAD for transparent dye sensitized solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 9, p. 3426, Aug. 2011.
- [38] K. Robbie and M. J. Brett, "Sculptured thin films and glancing angle deposition: Growth mechanics and applications," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 15, no. 3, pp. 1460–1465, 1997.
- [39] N. J. Gerein, M. D. Fleischauer and M. J. Brett, "Effect of TiO₂ film porosity and thermal processing on TiO₂–P3HT hybrid materials and photovoltaic device performance," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 12, pp. 2343–2350, Dec. 2010.
- [40] M. O. Jensen and M. J. Brett, "Porosity engineering in glancing angle deposition thin films," *Appl. Phys. A*, vol. 80, no. 4, pp. 763–768, Jun. 2005.
- [41] N. A. Beckers, M. T. Taschuk and M. J. Brett, "Selective room temperature nanostructured thin film alcohol sensor as a virtual sensor array," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 176, pp. 1096–1102, 2013.
- [42] L. González-García, J. Parra-Barranco, J. R. Sánchez-Valencia, A. Barranco, A. Borrás, A. R. González-Elipe, M.C. García-Gutiérrez, J. J. Hernández, D. R. Rueda and T. a Ezquerro, "Correlation lengths, porosity and water adsorption in TiO₂ thin films prepared by glancing angle deposition," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 20, p. 205701, May 2012.
- [43] P. Castillero, J. R. Sánchez-Valencia, M. Cano, J. M. Pedrosa, J. Roales, A. Barranco and A. R. González-Elipe, "Active and optically transparent tetracationic porphyrin/TiO₂ composite thin films," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 3, pp. 712–21, Mar. 2010.
- [44] J. Parra-Barranco, M. Oliva-Ramirez, L. Gonzalez-Garcia, M. Alcaire, M. Macias-Montero, A. Borrás, F. Frutos, A. R. Gonzalez-Elipe and A. Barranco, "Bending induced self-organized switchable gratings on polymeric substrates," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 15, pp. 11924–31, Aug. 2014.
- [45] L. González-García, G. Lozano, A. Barranco, H. Míguez and A. R. González-Elipe, "TiO₂–SiO₂ one-dimensional photonic crystals of controlled porosity by

- glancing angle physical vapour deposition,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 31, p. 6408, Jan. 2010.
- [46] E. Fumagalli, L. Raimondo, L. Silvestri, M. Moret, A. Sassella and M. Campione, “Oxidation Dynamics of Epitaxial Rubrene Ultrathin Films,” *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 13, pp. 3246–3253, Jul. 2011.
 - [47] S. Sinha, C.H. Wang, M. Mukherjee, T. Mukherjee and Y. Yang, “Oxidation of rubrene thin films: an electronic structure study,” *Langmuir*, vol. 30, no. 51, pp. 15433–41, Dec. 2014.
 - [48] M. Kytka, a. Gerlach, F. Schreiber and J. Kováč, “Real-time observation of oxidation and photo-oxidation of rubrene thin films by spectroscopic ellipsometry,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 13, p. 131911, 2007.
 - [49] F. Steuber, J. Staudigel, M. Stössel, J. Simmerer, a. Winnacker, H. Spreitzer, F. Weissörtel and J. Salbeck, “White Light Emission from Organic LEDs Utilizing Spiro Compounds with High-Temperature Stability,” *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 2, pp. 130–133, Jan. 2000.
 - [50] Y. S. Zhao, H. B. Fu, F. Q. Hu, a. D. Peng, W. S. Yang and J. N. Yao, “Tunable Emission from Binary Organic One-Dimensional Nanomaterials: An Alternative Approach to White-Light Emission,” *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 1, pp. 79–83, Jan. 2008.
 - [51] R. H. Jordan, A. Dodabalapur, M. Strukelj and T. M. Miller, “White organic electroluminescence devices,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 9, p. 1192, Feb. 1996.
 - [52] O. Mitrofanov, D. V. Lang, C. Kloc, J. M. Wikberg, T. Siegrist, W.Y. So, M. a. Sergent and A. P. Ramirez, “Oxygen-Related Band Gap State in Single Crystal Rubrene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 16, p. 166601, Oct. 2006.
 - [53] H. Najafov, B. Lyu, I. Biaggio and V. Podzorov, “Investigating the origin of the high photoconductivity of rubrene single crystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 12, p. 125202, Mar. 2008.
 - [54] D. Käfer and G. Witte, “Growth of crystalline rubrene films with enhanced stability,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 7, no. 15, pp. 2850–2853, 2005.
 - [55] O. Mitrofanov, C. Kloc, T. Siegrist, D. V. Lang, W.Y. So and A. P. Ramirez, “Role of synthesis for oxygen defect incorporation in crystalline rubrene,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 21, p. 212106, 2007.
 - [56] S. Duhm, Q. Xin, S. Hosoumi, H. Fukagawa, K. Sato, N. Ueno and S. Kera, “Charge Reorganization Energy and Small Polaron Binding Energy of Rubrene Thin Films by Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 7, pp. 901–905, Feb. 2012.

Capítulo 2

Modo de crecimiento, Microestructura y Propiedades Ópticas de Películas Nanométricas de Rubreno.

I. Introducción:

Los compuestos orgánicos semiconductores han recibido una gran atención durante las dos últimas décadas, debido a su potencial en la fabricación de dispositivos electrónicos flexibles y baratos, tales como circuitos, pantallas de comunicación, LEDs, celdas solares, etc. sobre sustratos plásticos, a temperaturas bajas y por técnicas litográficas de bajo coste, como la inyección de líquidos o la estampación[1]–[5]. El compuesto orgánico semiconductor mas estudiado y mejor conocido hasta la fecha es el pentaceno, con el que a día de hoy se han fabricado transistores de efecto de campo con movilidad electrónica del orden de $1\text{cm}^2/\text{Vs}$, superior a la hallada en dispositivos análogos de Si amorfo y próxima a los de Si policristalino.

Entre otras muchas moléculas orgánicas semiconductoras, como ciertos perilenos, fulvalenos, tiofenos, bifenilos, tetracianoquinonas, ftalocianinas,... el rubreno (o 5,6,11,12-tetrafeniltetraceno) ostenta el record en cuanto a movilidad electrónica (hasta de $20\text{ cm}^2/\text{Vs}$). Tanto en forma de láminas delgadas policristalinas y amorfas, como de monocristales, se ha empleado en diversos dispositivos, como transistores de efecto de campo[6]–[8], celdas fotovoltaicas [9], diodos electroluminiscentes[10] , etc. La razón de ello es que posee varias propiedades interesantes, como una alta movilidad de portadores de cargas libres a temperatura ambiente [6],[11],[12], una alta fotoconductividad [13]–[15], un rendimiento cuántico de fluorescencia que alcanza casi el 100% en solución[16],[17] y propagación de luz polarizada (guiado de ondas)[18].

Estos dispositivos electrónicos moleculares monocristalinos se fabrican en la actualidad conectando, con delicadeza, terminales metálicos flexibles a monocristales macroscópicos (con dimensiones de milímetros e incluso centímetros) de las moléculas orgánicas aromáticas elegidas. Obviamente, esta metodología no permite la producción en masa ni tiene el grado de miniaturización necesaria para extender su uso en dispositivos de consumo. No obstante, se da la circunstancia afortunada de que la zona electrónicamente activa en un transistor orgánico de efecto de campo es muy pequeña, del orden de unos pocos nanómetros, con lo que el reto actual es crecer películas muy delgadas (de decenas o centenares de nanómetros) de estas sustancias sobre diversos sustratos (aislantes o conductores), con alta pureza, estabilidad y, a ser posible, monocristalinas.

A diferencia del pentaceno, del que se fabrican películas altamente cristalinas sobre diversos sustratos[19], las películas delgadas de rubreno suelen ser amorfas o policristalinas, y el grado de cristalinidad depende fuertemente de la naturaleza y temperatura del sustrato empleado, amén de la técnica de deposición seguida: por inmersión [20] , por evaporación térmica en vacío [21], por evaporación térmica en reactor cerrado de paredes calientes [19], etc. Solamente elevando la temperatura del sustrato hasta las proximidades del punto de sublimación del rubreno (en torno a 400K) y trabajando en reactor cerrado, (condiciones próximas a las del equilibrio termodinámico condensación-sublimación), ha sido posible obtener depósitos monocristalinos de rubreno sobre sustratos de SiO₂ y de Au (111) [19]. Desgraciadamente, en estos últimos casos, los depósitos no son homogéneos en espesor, sino que sobre un fondo continuo relativamente delgado y amorfo, surgen monocristales aislados de decenas de micras de tamaño y muchas micras de grosor, lo que los hace inútiles de cara a la fabricación de dispositivos tipo transistor OFETFT.

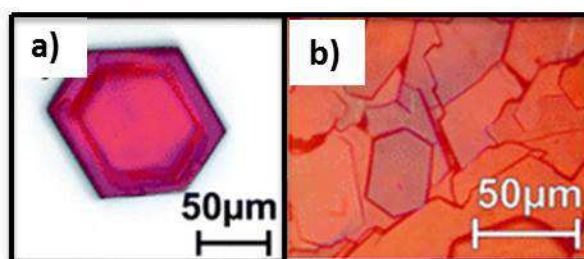


Figura 1. Fotografías de monocristales de rubreno crecidos: a) sobre SiO₂ a temperatura de 423K y b) sobre Au(111) a temperatura de 415K en reactor semicerrado de paredes calientes (reproducido de D.Käfer. Phys.Chem.Chem.Phys., 2005).

El Rubreno en estado sólido puede adoptar tres estructuras cristalinas diferentes, con grado de simetría decreciente: Ortorrómbico (grupo espacial Cmca), Monoclínico (grupo espacial P2(1)/c) y Triclínico (grupo espacial P-1). En la Tabla 1 se recogen los datos cristalográficos básicos de estas tres estructuras. El polimorfo mas estudiado, con gran diferencia, es el ortorrómbico, que es el que mayoritariamente se obtiene por condensación de vapores en vacío, y es para el que se han medido todas las propiedades notables enumeradas en el párrafo anterior. Las fases monoclínica y triclínica se han obtenido por cristalización de soluciones orgánicas, y sus propiedades están muy poco o nada estudiadas.

Tabla 1. Datos cristalográficos de las tres fases cristalinas conocidas de rubreno. [O.D. Jurchescu. Acta Cryst. (2006)].

Sistema cristalino	monoclínico	triclínico	ortorrómbico
Grupo espacial	P2(1)/c	P-1	Cmca
a (Å)	8.7397	7.0196	26.775
b (Å)	10.125	8.5432	7.1680
c (Å)	15.635	11.948	14.258
Alfa(grados)	90	93.04	90
Beta(grados)	90.98	105.58	90
Gamma(grados)	90	96.28(3)	90
Densidad calculada (Kg/m ³)	1.279. 10 ⁻⁶	1.294 . 10 ⁻⁶	1.293. 10 ⁻⁶

Los espectros de absorción óptica y de fotoluminiscencia (PL) de cristales orgánicos moleculares dependen de las propiedades ópticas de las moléculas que los componen, de la organización geométrica de las moléculas en la matriz cristalina y de las interacciones que se establecen entre ellas. Suelen presentar anisotropía, esto es, tanto la forma como la intensidad de los espectros de absorción y luminiscencia dependen de las condiciones experimentales de iluminación y detección, como puedan ser las direcciones de incidencia de la luz de excitación y de detección de la luz transmitida o emitida, la cara del cristal que es iluminada, la calidad de su superficie (rugosidad, maclas, etc) o la energía de la luz de excitación, entre otros aspectos.

En el caso particular del rubreno, el único polimorfo para el que todos estos aspectos han sido suficientemente estudiados es el ortorrómbico, por ser de único del que se han podido obtener monocristales de tamaños suficientemente grandes (de hasta varios cm) como para realizar estudios precisos. Sin embargo, aun aquí, se hallan en la bibliografía interpretaciones incompletas e incluso contradictorias[19], [22], [23]. En la siguiente sección, se presenta una breve revisión con la interpretación que creemos más

completa y acertada del origen del espectro de absorción de luz visible por parte del rubreno en estado sólido.

Como hemos dicho, los espectros de absorción y fotoluminiscencia de cristales orgánicos tienen una componente excitónica que depende fuertemente de su simetría y de la distribución de los dobles enlaces contenidos en las moléculas individuales que los componen. Por ello, consideraremos primero las propiedades de absorción de una molécula de rubreno aislada.

Como indica su nombre, 5,6,11,12-tetrafenilnaftaceno, el rubreno es un hidrocarburo aromático cuya estructura molecular está compuesta de un núcleo central formado por cuatro anillos bencénicos condensados linealmente (núcleo tetraceno) y cuatro grupos fenilo sustitutivos, enlazados en las cuatro posiciones sustituibles los dos anillos bencénicos interiores, tal y como se muestra en la Fig.2a. A diferencia de otros acenos no sustituidos como el tetraceno o el pentaceno, tanto en fase gaseosa como en disolución, el esqueleto central no está aplanado, sino considerablemente torsionado, de modo que las líneas definidas por los bordes externos de los dos anillos bencénicos extremos forman un ángulo de 42° . Sin embargo, en fase sólida, las interacciones entre orbitales moleculares de tipo π entre moléculas adyacentes conducen a un aplanamiento prácticamente total del eje central de tetraceno. Concretamente, en el caso de la fase cristalina ortorrómbica, y como se ilustra en la Fig.2c, las moléculas se apilan de modo que los núcleos de tetraceno forman una estructura tipo “espiga” (herringbone), de modo que se minimiza la distancia entre dos esqueletos de tetraceno de moléculas adyacentes, o mínima distancia de empaquetamiento π , que en esta estructura es de 3.75 \AA . Por su parte, en el caso de adoptarse las estructuras cristalinas monoclinica o triclinica, las moléculas se apilan siguiendo líneas paralelas, como se ilustra en las Figs. 2d y 2e, donde de nuevo la mínima distancia de empaquetamiento π es de 3.75 \AA (triclinica) o de 5.5 \AA (monoclinica). El grado solapamiento entre nubes π de moléculas adyacentes determina en gran medida la movilidad de los portadores de carga, y de ahí, la conductividad de los cristales.

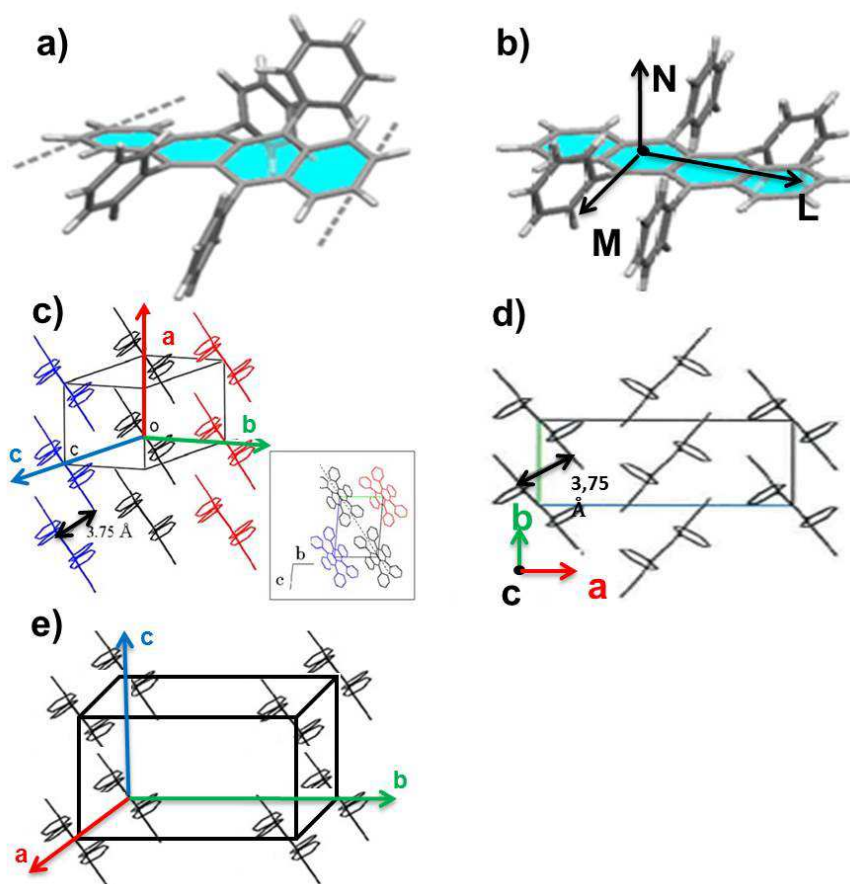


Figura 2. a) Geometría de la molécula de rubreno en disolución, con el esqueleto de tetraceno torsionado. b) Geometría de la molécula de rubreno en la fase cristalina, con representación de los ejes moleculares longitudinal (L), transversal (M) y perpendicular (N) al plano del grupo tetraceno de la molécula. c) Apilamiento en espiga de las moléculas de rubreno en cristales ortorrómbicos. d) Ordenación molecular en cristales de rubreno triclinicos, según una dirección perpendicular al eje a y a la dirección [001]. e) Ordenación molecular en cristales monoclinicos de rubreno. [24]).

Las propiedades de absorción (y emisión) de luz en el visible de monómeros de rubreno (fase gas o disoluciones diluidas), se explican actualmente mediante el modelo de “oscilador armónico desplazado”, que describe las transiciones electrónicas dipolo permitidas entre el estado electrónico fundamental (S_0) y el primer estado excitado (S_1) de la molécula, o en otros términos, entre el estado electrónico ocupado de más alta energía (HOMO) y el estado desocupado de menor energía (LUMO), tal y como se presenta en el esquema de la Fig.3. Debido a que las configuraciones electrónicas en los estados HOMO y LUMO son distintas, la excitación electrónica conduce a la

deformación de la molécula, y de ahí, a que el estado final pueda adoptar varios subestados vibracionales. Es lo que se denomina excitaciones vibrónicas.

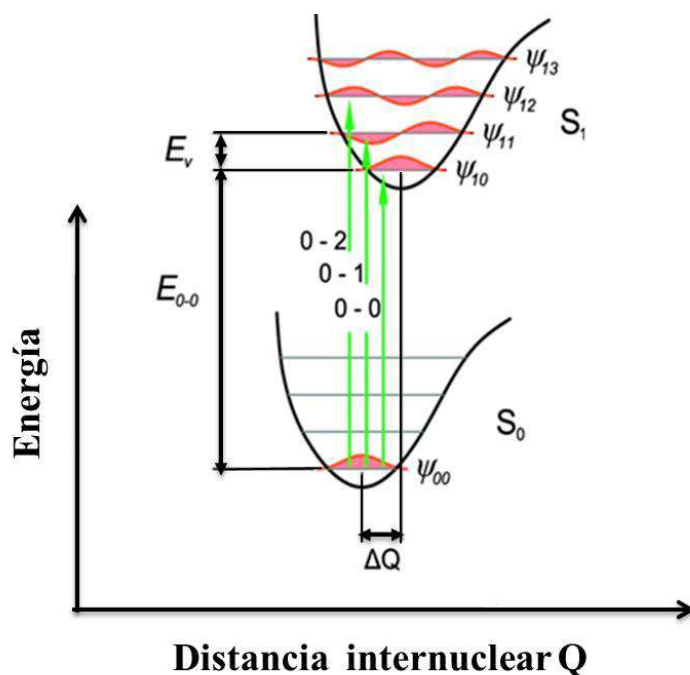


Figura 3. Esquema energético de transiciones electrónicas intramoleculares. Según el principio de Frank-Condon, las transiciones electrónicas intramoleculares se producen entre el estado vibracional fundamental del nivel electrónico fundamental \$S_0\$ (HUMO), y aquel estado vibracional del primer nivel electrónico excitado \$S_1\$ (LUMO) que posee la función de onda mas solapante con la función de onda de partida (en el ejemplo, el estado \$S_{11}\$).

Según este modelo, el espectro de absorción debe estar constituido, como efectivamente ocurre, por una serie de señales o bandas con energías de excitación crecientes, que en su conjunto se denomina “serie vibrónica”, y donde la energía de cada banda, \$E_n\$, viene dada por la ecuación siguiente:

$$E_n = E_{0-0} + nE_g \quad (1)$$

donde \$E_{0-0}\$ es la energía de la transición \$S_{00}\$-\$S_{10}\$ (ambos estados electrónicos están en el estado vibracional fundamental), \$E_g\$ es la energía vibracional, y \$n\$ es el número cuántico vibracional del estado excitado. El modelo predice que las intensidades \$I_0\$ de cada una de estas bandas están relacionadas entre si mediante la constante de acoplamiento

electrón-fonon y el número cuántico vibracional del estado excitado, de acuerdo con la ecuación siguiente, denominada progresión de Poisson:

$$I_n = I \frac{S^n}{n!} e^{-S} \quad (2)$$

donde S es la constante de acoplamiento fonón-electrón.

De modo que el coeficiente de extinción en el visible ϵ de la molécula, al ser irradiada con luz de energía E , viene dado por:

$$\epsilon(E) = \sum_{n=0}^5 \frac{I_n}{\sigma_n \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(E - E_n)^2}{2\sigma_n^2} \right] \quad (3)$$

En resumen, según el modelo de oscilador armónico desplazado, el espectro de absorción de una solución diluida de rubreno (o de cualquier otra molécula orgánica conjugada), en un disolvente químicamente inerte (aquel que no establezca interacciones químicas con las moléculas de soluto), debe estar constituido por una serie de bandas simétricas Gaussianas, cuyas posiciones en energía deben estar relacionadas por la Ec. 1, sus intensidades relativas deben ajustarse a lo predicho por la Ec. 2, y sus anchuras a la altura media (fwhm) deben aumentar ligera y de forma monótona con la energía de la transición, dado que a cada subbanda podrían contribuir varios modos internos de vibración molecular. Por su parte, la presencia del disolvente se manifestará a través de su índice de refracción, causando un corrimiento espectral hacia el rojo de toda la serie vibrónica, tanto mayor cuanto más alto sea aquél.

En la Fig.4, se presentan los espectros de absorción en el rango visible de cinco disoluciones diluidas de rubreno en acetona, con concentraciones comprendidas entre $10^{-4}M$ y $10^{-6} M$, obtenidos en nuestro laboratorio. En ellos se aprecian cinco bandas, cuyos máximos se sitúan aproximadamente a 2.37, 2.54, 2.71, 2.88 y 3.06 eV y cuyas intensidades van decreciendo monótonamente a medida que aumenta la energía, como prevé el modelo descrito más arriba. La simulación y ajuste matemático por mínimos cuadrados de dichos espectros se logra sin mayor dificultad, mediante el empleo de cinco bandas gaussianas puras y simétricas, cuyas posiciones, intensidades y anchuras quedan recogidas en la Tabla 2. En dicho ajuste se han dejado libres todos los parámetros. También se incluye en dicha Fig. 4 la evolución del área total del espectro frente a la concentración molar de la disolución, comprobándose que sigue la línea recta que predice la ley de Lambert-Beer.

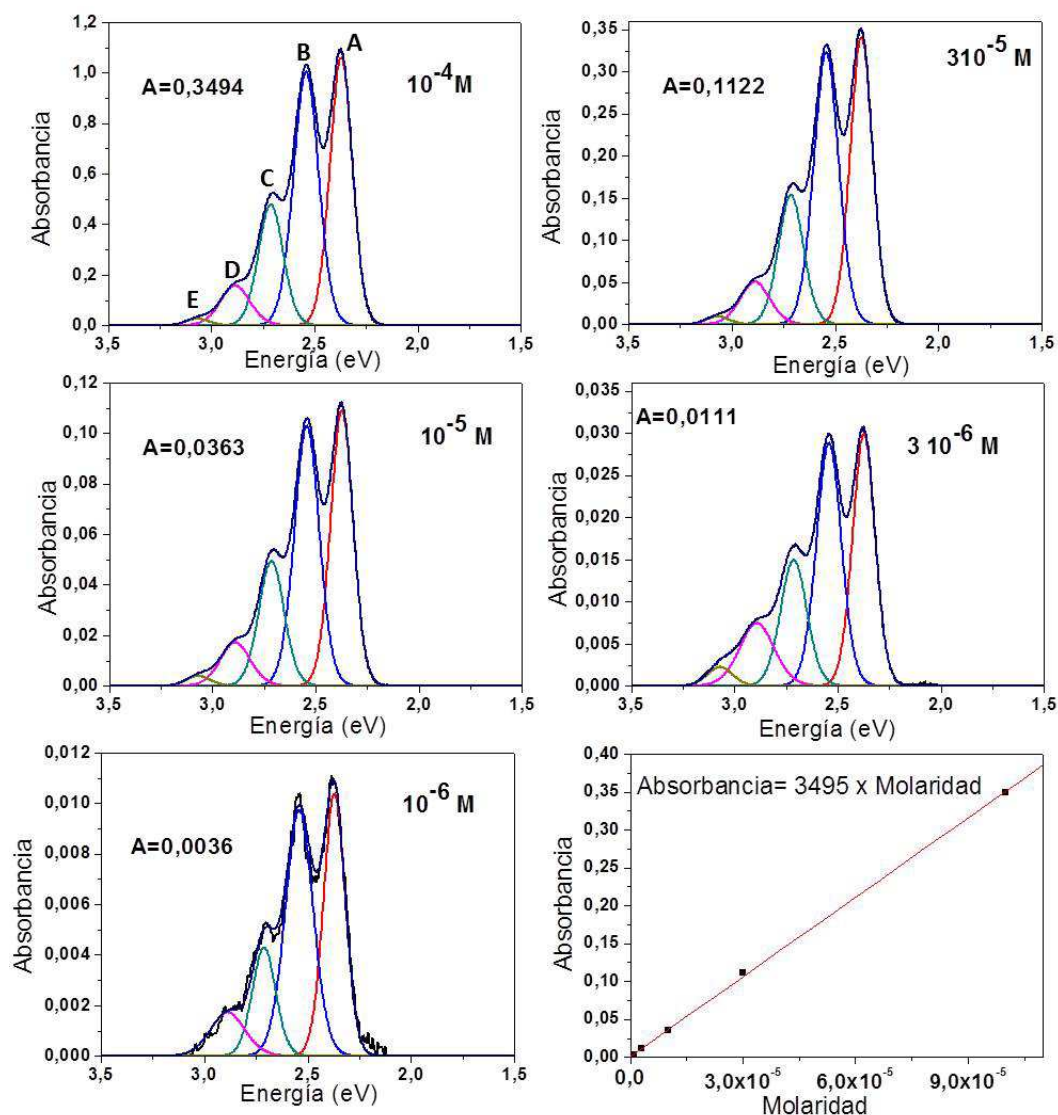


Figura 4. Espectros visibles de varias disoluciones diluidas de rubreno en acetona, a 293 K, con concentraciones comprendidas entre 10^{-4} y 10^{-6} M, y su ajuste mediante cinco bandas gaussianas. Se incluye también la representación del área espectral frente a la molaridad de la disolución, y la recta de regresión lineal obtenida.

Tabla 2 : Posición energética (E), intensidad relativa (I) y anchura a la altura media (fwhm) de cada una de las cinco bandas gaussianas empleadas en el ajuste, por mínimos cuadrados, de los espectros visibles de disoluciones de rubreno en acetona, con concentraciones comprendidas entre 10^{-4} M y 6.10^{-7} M de la Fig.3, medidos a temperatura ambiente.

Disolución de Rubreno en acetona															
Muestra Concentración Molar	Banda A			Banda B			Banda C			banda D			Banda E		
	E(eV)	I (%)	Fwhm (eV)	E(eV)	I (%)	Fwhm (eV)	E(eV)	I (%)	Fwhm (eV)	E(eV)	I (%)	Fwhm (eV)	E(eV)	I (%)	Fwhm (eV)
10^{-4}	2.37	35.92	0.12	2.54	38.06	0.14	2.71	17.90	0.14	2.88	7.18	0.17	3.06	0.94	0.13
10^{-5}	2.37	35.52	0.12	2.54	37.22	0.14	2.71	18.23	0.14	2.88	7.65	0.17	3.06	1.39	0.13
3.10^{-6}	2.37	34.17	0.12	2.54	34.17	0.14	2.71	18.74	0.14	2.89	12.44	0.19	3.07	2.73	0.14
10^{-6}	2.37	29.10	0.12	2.54	35.66	0.14	2.71	19.09	0.14	2.88	15.75	0.2	3.07	0.4	0.10
3.10^{-5}	2.37	35.99	0.12	2.54	37.76	0.14	2.71	18.08	0.14	2.88	7.15	0.17	3.06	1.03	0.13
6.10^{-7}	2.37	34.27	0.12	2.54	41.21	0.15	2.71	15.31	0.13	2.88	9.21	0.19	3.07	0.0	0.1

Del examen de los datos contenidos en la Tabla 2 se deduce que el acuerdo respecto del modelo de oscilador armónico desplazado es muy notable. Así, la forma del espectro no cambia con la concentración de la disolución, como cabe esperar de la ausencia de interacciones entre moléculas de rubreno. La separación entre bandas sucesivas, o energía efectiva del modo de vibración interna, es aproximadamente constante e igual a 0.17 eV, en coincidencia con determinaciones previas realizadas para esta y otras moléculas orgánicas [25], [26]. La anchura a la altura media aumenta ligera y monótonamente con la energía, desde 0.12 eV hasta 0.19 eV (los valores de anchura de la banda E, de menor intensidad, se hallan afectado por el ruido espectral, y no se han considerado para la discusión). El factor S, o constante de acoplamiento fonon-electrón, estimada a partir de la relación de intensidades entre la segunda banda ($n=1$) y la primera banda ($n=0$), para las tres disoluciones de mayor concentración (10^{-4} M a 10^{-5} M), oscila entre 1.06 eV y 1.05 eV, valores que están ligeramente por encima del valor estimado previamente por Kytka (0,98 eV), si bien allí no se sustrajo la línea base previamente a la simulación del espectro de absorción.

La situación se complica considerablemente cuando se trata de explicar el espectro de absorción o de emisión de una fase condensada de rubreno (o de cualquier otra molécula orgánica conjugada), como consecuencia de la aparición de interacciones intermoleculares, y por la orientación espacial que impone la ordenación cristalina. De cara a explicar las propiedades ópticas del rubreno en estado sólido, y dado que la molécula adopta, como ya se ha indicado, una estructura plana en cualquiera de las tres estructuras cristalinas conocidas, conviene previamente definir el siguiente sistema de ejes cartesianos: un eje **L**, en el plano de la cadena de tetraceno y dirigido longitudinalmente con ella; un eje **M**, también en el plano de la cadena de tetraceno y dirigido transversalmente a ella, y un eje **N** perpendicular a la cadena de tetraceno. La estructura molecular en fase cristalina y la orientación de los ejes **L**, **N**, **M** se muestran en la Fig. 2.b. En estas circunstancias, es fácilmente observable que la molécula es centrosimétrica, con simetría de grupo puntual $2/m$ o C_{2h} , y el eje de rotación de orden 2 dirigido según el eje corto (**M**) de la molécula. Conviene también notar que en cualquiera de las tres estructuras cristalinas conocidas (ortorrómbica, triclínica o monoclinica), las moléculas se apilan de modo que todas alinean sus ejes cortos **M** paralelos entre sí (ver Figs. 2c, 2d y 2e).

La simetría molecular C_{2h} permite caracterizar la simetría de todos los estados electrónicos por cuatro representaciones irreducibles: A_g , A_u , B_g , B_u . El orbital molecular S_0 (o HOMO) tiene simetría A_g . El primer orbital desocupado, S_1 (o LUMO) tiene simetría A_u , mientras que el segundo estado desocupado, S_2 , la tiene B_u . Por su parte, en el grupo puntual C_{2h} las componentes del operador dipolar según los ejes moleculares previamente descritos, **L**, **N** y **M**, tienen simetrías B_u , B_u y A_u , respectivamente. Como consecuencia, las transiciones dipolares $S_0 \leftrightarrow S_1$ (HOMO-LUMO) requieren, para estar permitidas, que el operador dipolar tenga simetría A_u , lo que implica que la luz de excitación esté polarizada según el eje **M** de la molécula. Por otra parte, las transiciones $S_0 \leftrightarrow S_2$ (HOMO \leftrightarrow S_2) requieren un operador dipolar de simetría B_u , lo que implica el empleo de luz polarizada según los ejes **L** o **N** de la molécula. Finalmente, las transiciones dipolares entre los estados excitados S_1 (A_u) y S_2 (B_u) están siempre prohibidas.

El hecho de que la transición HOMO-LUMO sólo sea permitida cuando la luz esté polarizada según el eje corto **M** de la molécula, unido a la circunstancia ya señalada de que en cualquiera de las tres estructuras cristalinas conocidas las moléculas de rubreno se apilan con sus ejes **M** paralelos entre sí, provoca que los espectros de absorción (y de

emisión) presenten una gran anisotropía: los espectros cambian notablemente de forma e intensidad según la geometría empleada en la iluminación y la detección y de cuales sean la cara o caras cristalinas atravesadas por el haz de luz, ya sea durante la iluminación de excitación, ya sea en su recorrido al detector al fotoemitir. Este fenómeno ha sido claramente puesto de manifiesto en el caso de cristales ortorrómbicos de rubreno, que pueden alcanzar tamaños de varios milímetros, pues en ellos resulta accesible medir con precisión espectros de transmisión (y emisión) con luz polarizada, con control de los ángulos de incidencia y detección formados por los haces de luz (de excitación o de emisión) y las distintas caras del cristal. No conocemos estudios comparables para cristales triclinicos o monoclinicos de rubreno.

La forma más común de los cristales de rubreno ortorrómbicos es la de plaquetas rectangulares muy delgadas, (prismas de base rectangular y muy poca altura), donde la cara más desarrollada se corresponde con el plano cristalográfico (001), la arista mas larga del rectángulo es paralela al eje cristalográfico **b**, la arista mas corta es paralela al eje cristalográfico **a**, y el grosor es paralelo al eje cristalográfico **c**. En ellos, y a nivel atómico, el eje molecular **M** es paralelo al eje cristalográfico **c**, mientras que los ejes moleculares **L** y **N** están incluidos en el plano (001) del cristal, tal y como se muestra en las Figs.2b y 2c.

El coeficiente de absorción derivado del espectro de absorción obtenido haciendo incidir luz planopolarizada sobre la cara (001) y paralelamente al eje **c**, mostrado en la Fig.5, está constituido por una banda muy intensa, situada a 2.32 eV de energía, seguida por otras cuatro bandas de intensidad decreciente, separadas entre si 0.17 eV, situadas a 2.49 eV, 2.66 eV, 2.83 eV y 3 eV. Este es el espectro de la serie vibrónica debida a la transición $S_0 \leftrightarrow S_1$ (HOMO-LUMO). Como puede comprobarse comparando con la Fig. 4, tiene una gran semejanza con el que presenta el rubreno en disolución diluida, si bien las bandas se hallan desplazadas hacia menores energías debido a la ausencia de disolvente. Además, la intensidad relativa de las mismas no se corresponde exactamente con lo observado allí, pues la segunda banda de la serie es ahora algo mas débil, mientras que la cuarta es más intensa.

Por otra parte, cuando la luz plano polarizada se hace incidir sobre el cristal paralelamente a las direcciones de los ejes **a** o **b** del cristal, el resultado es bien diferente. Como pone claramente de manifiesto la Fig.5, la primera banda de la serie vibrónica aparece ahora a alrededor de 2.5 eV y los coeficientes de absorción espectral disminuyen muy notablemente de intensidad, de modo que solo son nítidamente visibles

las tres primeras bandas de esta segunda serie vibrónica, también separadas entre si por 0.17 eV. Esta serie corresponde a la transición $S_0 \leftrightarrow S_2$.

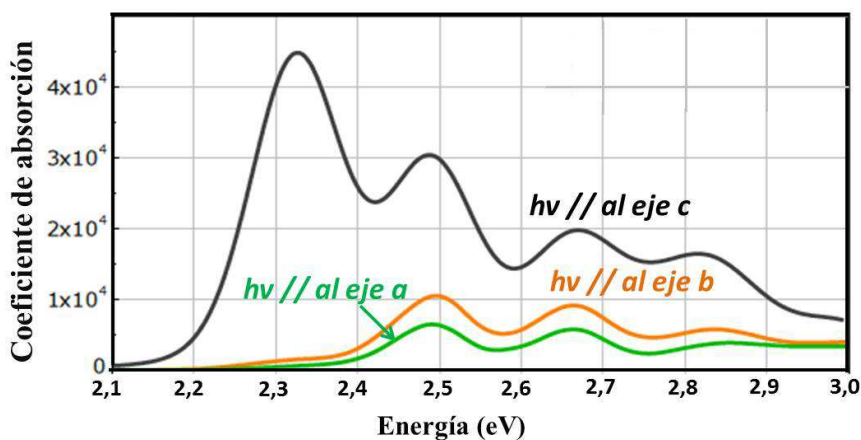


Figura.5. Coeficientes de absorción visible de cristales ortorrómbicos de rubreno, cuando se iluminan a lo largo de sus tres ejes cristalográficos, mediante luz polarizada. ([24]).

La diferencia tan marcada existente, en términos absolutos, entre los coeficientes de absorción de las transiciones $S_0 \leftrightarrow S_1$ y $S_0 \leftrightarrow S_2$, provoca que el espectro de absorción esté generalmente dominado por la absorción debida a la transición $S_0 \leftrightarrow S_1$, salvo cuando el cristal se ilumina bajo un ángulo de incidencia estrictamente perpendicular al eje c. Además, como se da la circunstancia de que las tres bandas de la serie $S_0 \leftrightarrow S_2$ coinciden en posición con las segunda y posteriores de la serie $S_0 \leftrightarrow S_1$, la intensidad relativa entre la primera y la segunda banda experimentales depende del ángulo formado entre el haz de excitación y el eje c del cristal, como demuestra el experimento de la Fig.6, tomado de la bibliografía reciente.

Finalmente, cabe preguntarse por la forma del espectro de absorción de rubreno en el caso de materiales amorfos y de mezclas policristalinas orientadas al azar. En estos casos, para cualquier ángulo de incidencia de la luz escogido, la orientación de las moléculas de rubreno estará promediada al azar, por lo que dominará la contribución de la absorción polarizada según el eje M de la molécula.

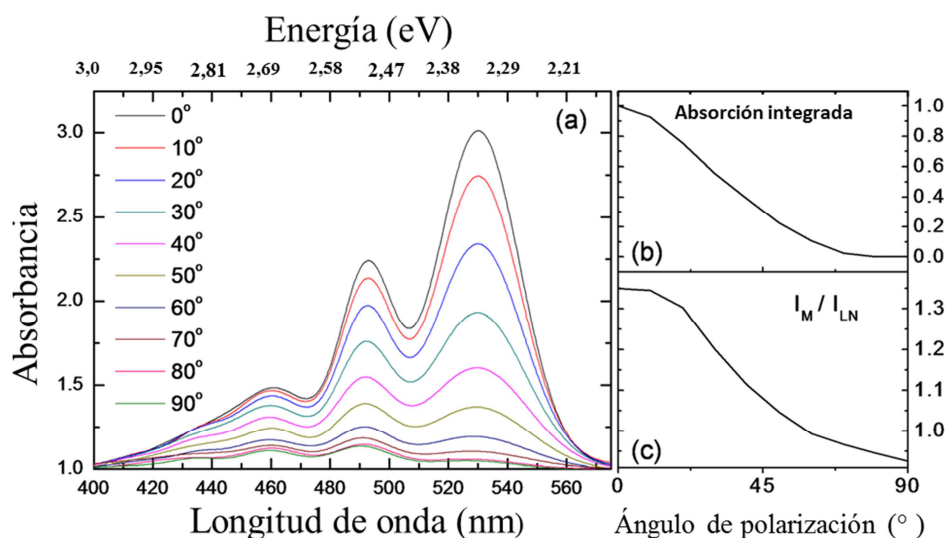


Figura 6. a) Espectros de absorción de un cristal de rubreno ortorrómbico, obtenidos iluminando con diferentes ángulos de incidencia respecto al eje **c**. b) Variación de la absorbancia total frente al ángulo de incidencia. c) Variación de la relación de intensidades de las bandas a 530 nm y 479 nm, frente del ángulo de incidencia. (reproducida del trabajo de [28]).

Efectivamente así ocurre, como se muestra en la Fig.7 para una muestra amorfa de rubreno obtenida fundiendo y enfriando bruscamente este compuesto en un envase cerrado a vacío para evitar su degradación atmosférica. Y es también el espectro que aparece en el caso de películas amorfas preparadas por condensación a temperatura ambiente sobre sustratos débilmente interactuantes como el Au o la sílice fundida [26], [29].

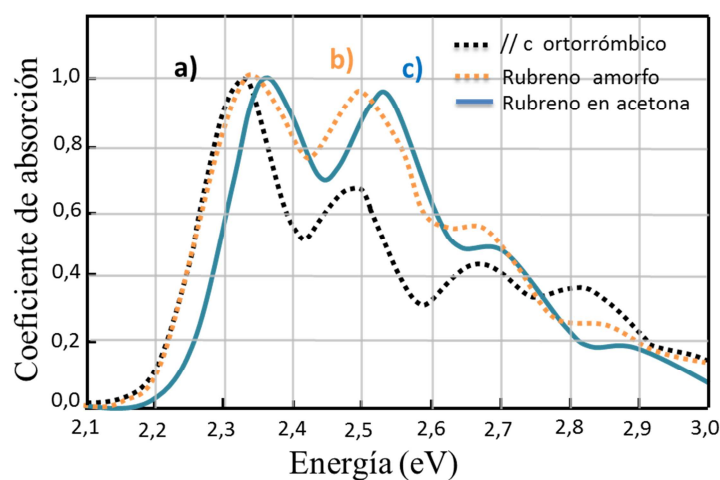


Figura 7. Espectros de absorción normalizados de rubreno: a) polarización paralela al eje C, b) sólido amorfo, c) en solución de acetona, [27].

II. Objetivos:

En este Capítulo de Tesis, hemos abordado el estudio de la microestructura de películas de rubreno, preparadas por evaporación-condensación en alto vacío, sobre dos sustratos prototípicos de elevado interés tecnológico: SiO₂ e ITO.

El objetivo último de este estudio es adquirir conocimiento básico que permita dirigir y controlar a voluntad la microestructura de películas de rubreno, o de otras moléculas orgánicas semejantes, de acuerdo con los requerimientos que impongan su aplicación concreta. Por ejemplo, para su uso en electrónica, es deseable que las mismas sean continuas, homogéneas en grosor, cristalinas, con grandes tamaños cristalinos y baja concentración de defectos mientras que para su empleo como sensores sería deseable justamente lo contrario: elevada relación superficie/volumen, alta sensibilidad a la adsorción de gases, etc.

Para abordar este trabajo, hemos contado de forma intensiva con las siguientes técnicas de análisis:

- a) la fotoemisión de electrones de rayos X, XPS, técnica de análisis con sensibilidad superficial que permite obtener información sobre las primeras etapas del proceso de deposición, desde una fracción de monocapa hasta unos pocos nanómetros de espesor. Este conocimiento se logra mediante el estudio cuantitativo de los fondos (líneas bases) de las señales de fotoemisión, mediante los algoritmos propuestos por el Prof. S. Tougaard (Universidad de Odense, Dinamarca), y cuya valía ha sido sobradamente probada en el laboratorio del autor y otros muchos [30]–[33].
- b) La microscopía electrónica de barrido, SEM, que permite visualizar microestructuras desde unas decenas hasta varios centenares de nm.
- c) Las espectroscopías ópticas de absorción y fluorescencia de luz visible y ultravioleta, que permiten conocer sobre las transiciones permitidas entre estados electrónicos en las moléculas de rubreno, que se hallan afectadas por su estructura y microestructura.

Adicionalmente, se han empleado también, si bien de forma puntual, otras técnicas de caracterización, como la Fotoemisión de Fotoelectrones de Ultravioleta (UPS), la Difracción de rayos X y la medida del Ángulo de Contacto líquido-sólido.

III. Materiales y Métodos.

III.1. Sobre las cámaras de deposición y las células de efusión.

Para llevar a cabo la limpieza superficial de los sustratos y la deposición del rubreno en vacío y en condiciones de máxima pureza, se ha construido la cámara de alto vacío que se presenta y esquematiza en la Fig.8. Esta cámara se ha conectado a una cámara de preparación previamente existente en el equipo de XPS, de modo que las muestras pueden ser transferidas hasta ella en condiciones de ultra alto vacío, y desde aquí a la cámara de análisis (trabajo “in situ”). Asimismo, es posible utilizar los instrumentos instalados en la cámara de preparación para el tratamiento postdeposición de las muestras o predeposición de los sustratos (como el horno de calentamiento en vacío o el cañón de haces de iones). En esta cámara, se pueden fabricar simultáneamente hasta tres películas, sobre tres sustratos distintos de aproximadamente $1 \times 1 \text{ cm}^2$ cada uno.

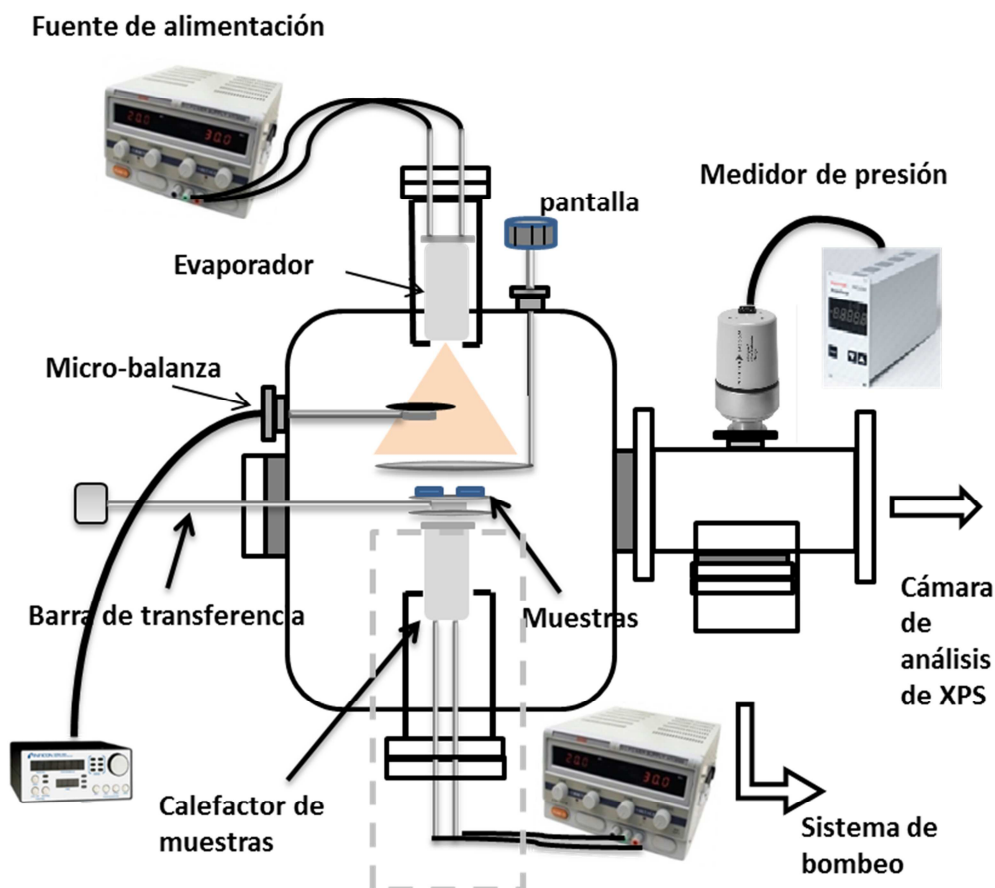


Figura 8. Esquema de la cámara de deposición de películas orgánicas “in situ”, con indicación de sus componentes fundamentales.

Adicionalmente, y con el objeto de poder condensar películas simultáneamente sobre más de tres sustratos, sin restricciones de tamaño, pero para trabajos “ex situ”, se ha fabricado una segunda cámara de vacío. Esta segunda cámara, no obstante, carece de elementos específicos para la limpieza superficial de los sustratos.

Partes esenciales de estas cámaras de deposición son:

- células Knudsen, o fuente de vapor de moléculas orgánicas.
- monitor de espesores (balanza de cristal de cuarzo vibrante), para determinar la velocidad de deposición y el grosor másico de las películas.
- portamuestras calefactor de los sustratos.
- medidores de vacío, llaves para la admisión de gases, ventanas para la observación desde el exterior, compuertas de inserción, equipos de bombeo, etc.

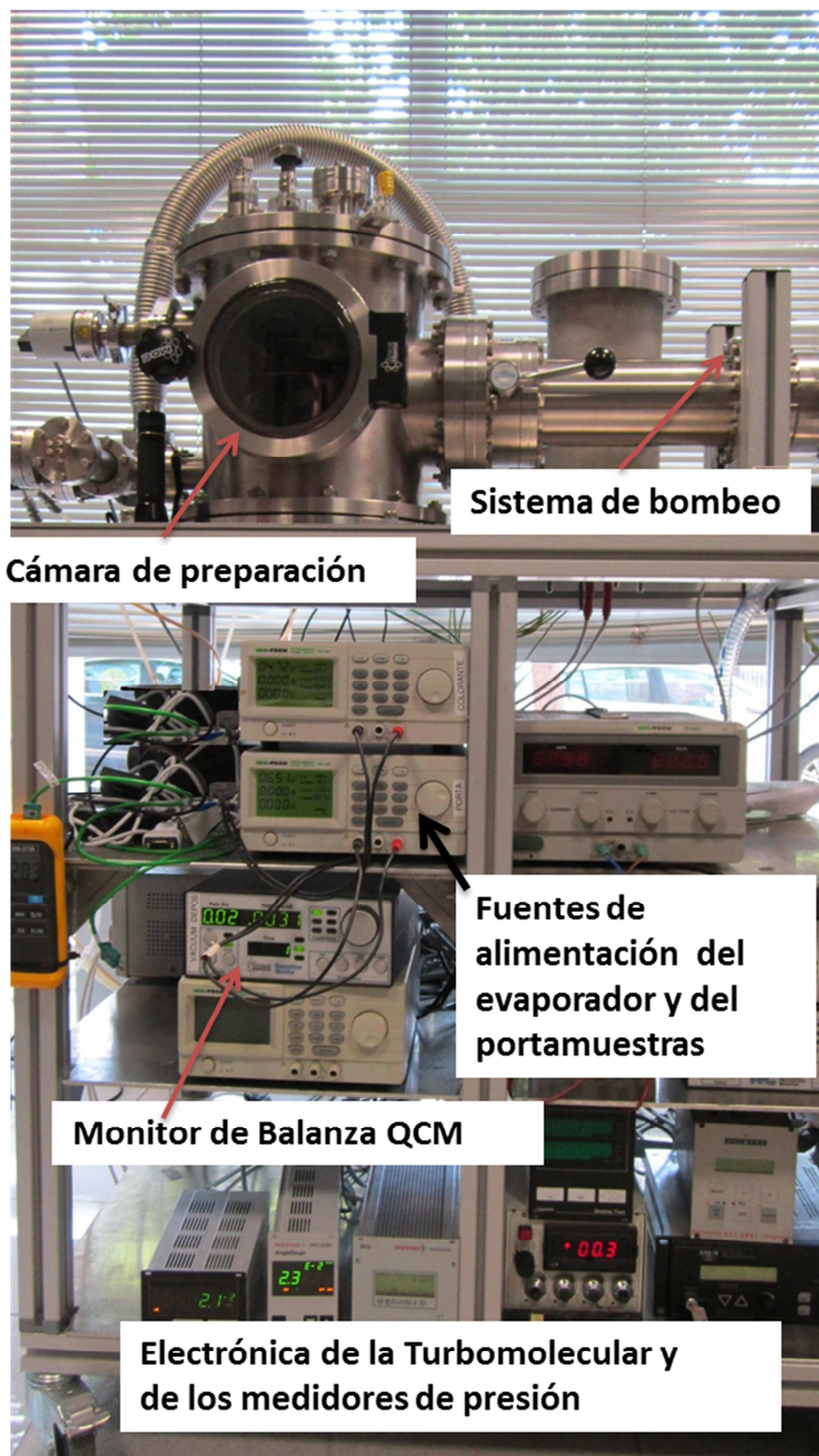


Figura 9: Fotografía de la cámara de alto vacío empleada en la fabricación “ex situ” de películas de rubreno.

Elementos esenciales en ambas cámaras son las células de efusión o Knudsen, que han sido fabricadas en nuestro laboratorio y que merecen, por tanto, una descripción

detallada. En la Fig.10. se presenta un esquema y una fotografía de una de ellas, en una etapa intermedia de su fabricación.

Su interior esta constituido por un cilindro de acero inoxidable de 15 mm de diámetro en el que se ha horadado, por una de sus bases, un hueco de 6 mm de diámetro, y que hace la función de contenedor del material a evaporar. El extremo horadado se ha cerrado con una pieza roscada del mismo diámetro externo que el cilindro anterior y pared de 1 mm de grosor, y a la que se le ha practicado un pequeño orificio en su eje de 2 mm de diámetro. El conjunto mide 40 mm de longitud, y constituye el crisol de una célula Knudsen, que se llena de cristalitos de rubreno mediante en pequeño embudo.

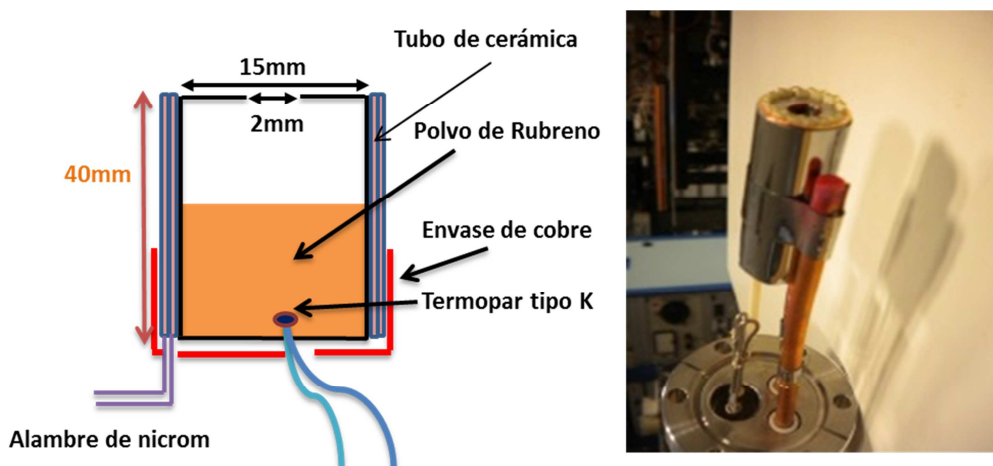


Figura 10. Esquema (izquierda) y fotografía (derecha) de una de las celdas de efusión construida para evaporar moléculas orgánicas.

En torno a este crisol, y en contacto íntimo con él, se han dispuesto una serie de 15 tubos cerámicos (Al_2O_3 , Frialit-Degussit) planos de 47 mm de longitud, 3 mm de anchura y 1.5 mm de grosor, por los discurren dos orificios paralelos al eje de 0.5 mm de diámetro. Por los orificios de estos tubos, se ha hecho pasar un alambre de nicrom, de 0.4 mm de diámetro, cuyo calentamiento, por efecto Joule, aportará el calor necesario para alimentar térmicamente la célula Knudsen. Sobre la base cerrada del crisol, se ha soldado un termopar de tipo K, fabricado a partir de hilos de cromel y alumel de 0.25 mm de diámetro, aislados mediante el mismo tubo cerámico descrito en el párrafo anterior. Este termopar servirá para medir la temperatura de la célula Knudsen.

Rodeando a los tubos cerámicos, se ha arrollado una lámina de Ta de 0.1 mm de grosor. Sobre ella, en el extremo cerrado de la célula, se ha encajado un “vaso” de cobre de 18 mm de diámetro interno, 20 de diámetro externo y 18 mm de altura, en el que fue preciso practicar dos pequeños orificios, para extraer los hilos del termopar y de alimentación térmica. Sobre el extremo abierto, se ha encajado un cilindro de cobre de iguales diámetros que el vaso anterior, y tan sólo 3 mm de altura. Ambas piezas de cobre, junto a la lámina de Ta, sirven para mantener al conjunto de tubos cerámicos en contacto con la pared del crisol. Finalmente, sobre los dos cilindros de cobre, y sin tocar con la zona libre de la lámina de tántalo interna, se ha arrollado una segunda lámina de tántalo del mismo grosor, y se ha sujetado el conjunto con una abrazadera de acero. Se ha construido así, una doble pared de laminas de tántalo que actúan como reflectores térmicos del calor procedente del crisol, y que contribuyen tanto a su estabilidad térmica como a evitar el calentamiento radiativo de las paredes internas de la cámara de deposición.

La célula de efusión se sujetó, por el extremo de la abrazadera citada, a una de las barras de cobre (5 mm diámetro) de un pasamuros de tensión de una brida de ultra alto vacío tipo DN40CF, dotada de tres conductores de corriente y dos hilos para termopar K. El resto de hilos del pasamuros se empleó para conectar a los alambres de alimentación eléctrica y de termopar.

El crisol de la célula Knudsen se llenó con 6.5 g de polvo de Rubreno (Aldrich, >98% pureza), y la brida se conectó a la cámara de deposición, manteniendo una distancia entre el extremo de efusión y la posición de los sustratos de aproximadamente 15 cm. Como fuente de alimentación eléctrica se ha empleado una fuente de corriente continua modelo ISO-TECH IPS1603D. La temperatura del termopar se ha medido de forma continua con un voltímetro modificado modelo ThermoCouple, de RS. Controlando la corriente de alimentación, es posible obtener una estabilidad en la temperatura de la celda de $\pm 1^\circ\text{C}$, tras un periodo de calentamiento gradual de 1 hora. En estas condiciones, no se ha apreciado calentamiento alguno de las paredes de la brida donde está colocada la celda de efusión ni variaciones de presión asociadas al calentamiento.

La velocidad de evaporación empleada para las preparaciones ha sido siempre de 1 nm.min aproximadamente, para lo que se precisa calentar la célula de efusión hasta 224°C , $\pm 1^\circ\text{C}$. El tiempo empleado en la deposición, contado desde el momento en que la muestra se expone a los vapores de rubreno, ha variado entre 1 y 100 min, según el

grosor nominal deseado para la película. Previamente a su utilización por primera vez, y con el fin de purificar el material evaporante de posibles impurezas mas volátiles que el, se mantuvo caliente a 210°C durante 1 hora.

Todos los depósitos se han llevado a cabo en las mejores condiciones de vacío alcanzables por las cámaras de deposición, del orden de $P < 10^{-6}$ mbar, durante la evaporación.

III.2. Sobre los sustratos.

Como sustratos sobre los que se estudia el crecimiento de películas de rubreno, se han empleado dos materiales óxido. El primero, sílice fundida de alta pureza (SiO_2), en forma de piezas planas pulidas a espejo por ambas caras, de 2-3 mm de grosor y 1-2 cm^2 de área, cortadas a partir de piezas adquiridas a la empresa SiCo Technology GMBH. El segundo material empleado han sido películas de $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$, habitualmente conocidas como ITO, con composición $\text{SnO}_2\text{:In}_2\text{O}_3$ con una relación atómica In/Sn=6.3, de 370 nm de espesor, soportadas sobre piezas planas de vidrio de borosilicato de 2-3 mm de grosor y varios cm^2 de área. Se han adquirido a la empresa Präzisions Glas & Optic GmbH.

Algunas de las propiedades que han motivado la elección de estos dos materiales como sustratos son las siguientes: ambos son óxidos, son transparentes a la luz visible, planos, estables térmica y químicamente a la atmósfera y con superficies fácilmente derivatizables químicamente,. Ambos son de amplio uso en microelectrónica y sensórica. El SiO_2 es el prototipo de aislador eléctrico de la electrónica basada en silicio, mientras que el ITO es el prototipo de semiconductor empleado como electrodo transparente en el visible.

En algunas circunstancias, también se han empleado como sustratos piezas planas de $\sim 10 \times 10 \text{ mm}^2$ de Ag policristalina (de Goodfellow, 0.3 mm de grosor) y de Si monocristalino (100) (de TopSil). Durante la deposición, los sustratos se mantuvieron isoterms, entre 300K y 433K.

Previamente a la condensación de rubreno, la superficie de los sustratos fue tratada de distintos modos, al objeto de eliminar posibles contaminantes de la misma y para tratar de modificar su reactividad química. Así, los tratamientos recibidos han sido alguno o varios de los siguientes: calentamiento prolongado (> 1 hora) en vacío (10^{-5} mbar- 10^{-7} mbar, según la cámara empleada), calentamiento al aire a 393 K durante una hora, irradiación prolongada (30 min^{-1} hora) con luz ultravioleta en presencia de aire

mediante una fuente de luz Ultra violeta de 250W de potencia, los sustratos han sido situados a 20 cm de la salida de luz , sin usar ningun filtro de infrarojo .

También, y solamente para los estudios de XPS, los sustratos fueron sometidos a bombardeo iónico con Ar^+ de 3 KeV de energía cinética, seguido de exposición a plasma de O_2^* ($P=2 \cdot 10^{-2}$ mbar, 50 W) al objeto de restituir en la medida de lo posible la estequiometría superficial del óxido (el tratamiento de desbastado provoca una cierta reducción química de la mayoría de los óxidos).

III.3. Sobre la determinación del modo de crecimiento.

En un intento por correlacionar la microestructura adoptada por las películas de rubreno con la naturaleza química y el tratamiento de activación recibido por la superficie de un determinado sustrato, se abordó el estudio del modo de crecimiento de este adsorbato sobre varios de sustratos y condiciones, mediante análisis superficial por XPS. Nuestra hipótesis de trabajo es que el modo de crecimiento que se desarrolle en estas primeras etapas, y que se corresponde con la formación de la primera decena de nanómetros de depósito, pueda condicionar la estructura y microestructura posterior de la película, de unos pocos cientos de nanómetros de espesor.

Desafortunadamente, al cabo de unos pocos meses de trabajo experimental, esta metodología de estudio se revelo engorrosa y poco operativa, por lo que fue necesario abandonarla. La principal razón de ello fue que dichas películas, al ser de espesores inferiores a una decena de nanómetros, que es el grosor máximo que permite evaluar la técnica de XPS, se degradaban al ser expuestas al aire, especialmente en presencia de luz (ya fuera ultravioleta o simplemente visible), decolorándose total e irreversiblemente, a veces en pocos minutos, lo que dificultaba enormemente la medida de sus propiedades ópticas. Además, el pequeño tamaño de los agregados que las componen, y la ausencia de átomos pesados en su composición, hace imposible la obtención de su microestructura mediante microscopía electrónica y por tanto, no pueden contrastarse sus resultados con los de XPS. En tercer lugar, los tiempos de experimentación, que son ya del orden de una semana por cada sustrato y circunstancia experimental ensayada cuando la temperatura de condensación es la ambiente, aumentaban exponencialmente cuando se incrementaba la temperatura de crecimiento. Estos tiempos de experimentación tan largos, además propiciaban la aparición de errores experimentales, como derivas térmicas en el sustrato y evaporador, agotamiento del material evaporante, caídas de las muestras desde el portamuestra, etc.

En definitiva, hubo que abandonar esta metodología de estudio en aras de la simplicidad y la eficiencia. No obstante, por mor del esfuerzo realizado, se van a exponer aquí brevemente los resultados obtenidos, referidos todos ellos a crecimientos de rubreno llevados a cabo sobre sustratos mantenidos a temperatura ambiente.

Para deducir el modo de crecimiento del rubreno sobre cada uno de los sustratos anteriormente mencionados, se midieron los espectros de fotoemisión de electrones de los sustratos limpios y tras la deposición en ellos de cantidades crecientes de rubreno, desde fracciones nominales inferiores a una monocapa (~ 1.34 nm) hasta de varias decenas o incluso centenares de ellas.

Los espectros de fotoemisión se registraron empleando radiación de $\text{MgK}\alpha$. Se tuvo especial cuidado en mantener siempre una misma posición relativa de la muestra respecto del analizador de energía de los electrones y, también, de la fuente de rayos X. La potencia de la fuente de rayos X se mantuvo igualmente siempre en el mismo valor: 11 kV x 20 mA. Esta constancia en la intensidad de la radiación incidente y en el ángulo sólido de colección del analizador de electrones es fundamental a la hora de realizar el análisis cuantitativo de Tougaard, del que se derivará el modo de crecimiento.

Para cada situación de cubrimiento con rubreno, se registraron dos espectros sucesivos de fotoemisión. En el primero, que denominamos espectro general, se registran los electrones emitidos con energías cinéticas comprendidas entre 200 eV y 1300 eV, con un paso energético de 0.5 eV y una energía de paso (resolución) de 100 eV. En el segundo, que denominamos de zonas, se registraron exclusivamente aquellos intervalos de energía donde aparecen las señales de emisión mas intensas de los elementos químicos presentes (esto es, $\text{Ag}3d$, $\text{O}1s$, $\text{Sn}3d$, $\text{In}3d$, $\text{C}1s$, $\text{Si}2p$, y la banda de valencia), con un paso de 0.1 eV y una energía de paso de 50 eV. Como quiera que el método de Tougaard precisa conocer la evolución en términos absolutos tanto de la intensidad de un pico elástico como de la componente inelástica del mismo es preciso registrar una porción de línea base situada en el lado de baja energía cinética de la señal considerada, tan extensa como sea posible. En la Tabla 1 se resumen las señales registradas y su intervalo, para cada tipo de sustrato.

Tabla 3. Señales de fotoemisión registradas en cada experimento, con indicación del intervalo energético. En negrita, aquellas señales aptas para ser empleadas en el análisis de fondos.

Sustrato	Señales	Intervalo (BE) (eV)
Ag	Ag3d + C1s	525-270
SiO ₂	O1s	630-515
	C1s	375-275
	Si2p	115-95
ITO (In ₂ O ₃ :SnO ₂)	In3d+Sn3d	505-430
	O1s	630-515
	C1s	368-153
Si(100)	C1s	515-260
	Si2p	115-95

Salvo en el caso del experimento realizado sobre Si(100), en todos los restantes se dispone tanto de una señal del adsorbato (C1s) como de una señal del sustrato (Ag3d u O1s) útiles para realizar el análisis de fondos. Cualquiera de ellas es igualmente válida. No obstante, por razones de sencillez y homogeneidad, se ha preferido emplear aquí siempre la misma señal, la del C1s proveniente del adsorbato.

Una vez obtenidos los espectros de fotoemisión experimentales de la región de C1s, se procedió a su análisis mediante el programa QUASES (S.Tougaard, *Quases*). El valor del recorrido libre medio inelástico de los fotoelectrones emitidos por el nivel C1s, en su recorrido a lo largo de la película de rubreno, se ha tomado de 26.8 Å.

III.4. Sobre la Caracterización microestructural de las películas.

La caracterización microestructural de las películas se ha llevado a cabo mediante microscopía electrónica de barrido. Se ha utilizado un microscopio Hitachi S4800. El voltaje de aceleración empleado ha sido en torno de 2 kV y la altura de la muestras respecto al haz de electrones ha sido de ~4 cm.

III.5. Sobre la Caracterización óptica de las películas.

Las películas de rubreno (con espesores que van desde unas decenas de nm hasta varios cientos nm), han sido caracterizadas ópticamente mediante la obtención de sus espectros de absorción y luminiscencia visible ultravioleta.

Para la obtención del espectro de absorción, se empleó un espectrómetro de transmisión UV-VIS modelo “Lambda 12 UV-Vis” de Perkin Elmer, que cubre el rango 200 nm a 800 nm. Las medidas se realizaron en el modo de haz único, haciendo incidir la luz sobre la cara del sustrato donde se halla depositada la película. Se empleó una rendija circular de 7 mm de diámetro para colimar el haz sobre el centro de las películas. Para los estudios de dicroísmo, se emplearon un polarizador y un portamuestras goniométrico.

Los espectros de fotoluminiscencia y de excitación se han obtenido mediante un espectrofluorímetro modelo Fluorolog-3 de Jobin-Yvon, trabajando en el modo de “front face”. Los espectros de fotoluminiscencia se midieron en el rango de 510 a 750 nm, bajo excitación con luz monocromática de 490 nm de longitud de onda. Los espectros de excitación se obtuvieron midiendo la intensidad de la luz emitida de 600 nm, al barrer la energía de la luz de excitación desde 330 hasta 580 nm.

Por último, de cara a evaluar la respuesta óptica sensora de películas de rubreno, se empleó un dispositivo experimental construido en nuestro laboratorio y consistente en un pequeño reactor de acero, a través de las cuales, y mediante el empleo de fibras ópticas para dirigir la luz de excitación y coleccionar la luz transmitida o emitida, se pueden obtener los espectros de absorción y de emisión y su variación en función de la composición de la fase gaseosa. Dicho dispositivo experimental consta de una fuente de luz monocromática DH-2000 de Micropack, (190 – 1700 nm) y de un espectrómetro QE65000 de Ocean Optics (200 – 1000 nm). En la Fig.11 se presenta una fotografía del mismo.

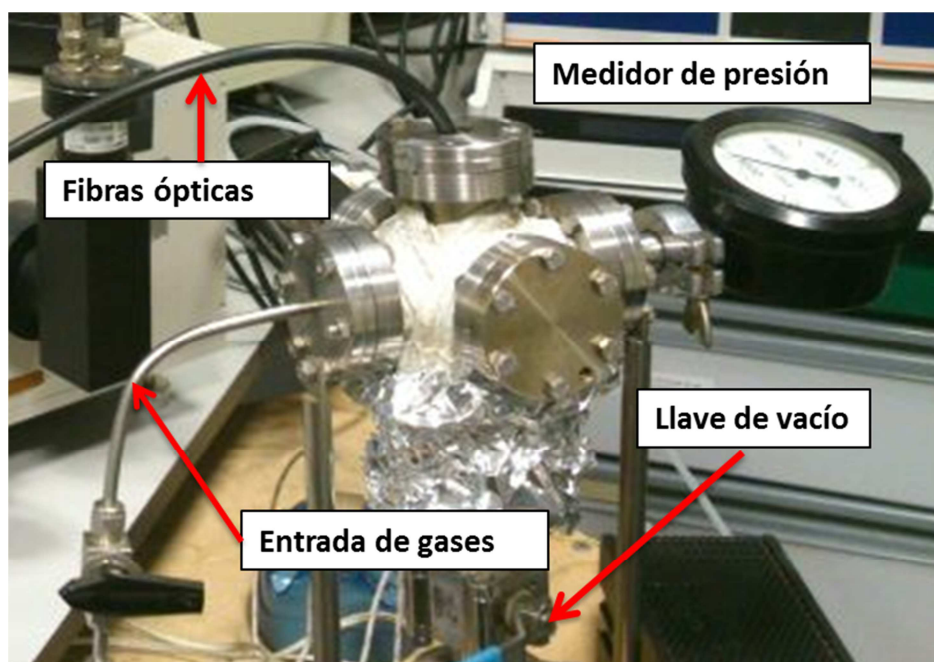


Figura 11. Fotografía del reactor empleado en las medidas de respuesta sensora.

III.6. Sobre la derivatización superficial con 1H,1H,2H,2H-perfluorooctil-trietoxi-silano:

La derivatización superficial de varias piezas de sustratos se llevó a cabo por reacción de esta superficie con 1H,1H,2H,2H-perfluorooctil-trietoxi-silano. La reacción se llevó a cabo en atmósfera inerte, en reflujo de tolueno anhidro. Para ello, se montó en el interior de una campana de gases un reactor constituido por un matraz de fondo redondo de 250 cm³ de capacidad, unido a un serpentín condensador de bocas esmeriladas. El reactor se conectó a una línea de nitrógeno anhidro, se introdujeron en su interior las piezas de sustratos, se purgó con N₂ seco varios minutos, y se añadieron 20 cm³ de tolueno anhidro y 1 cm³ de 1H,1H,2H,2H-perfluorooctil-trietoxi-silano. A continuación, se calentó a reflujo (T=110.6°C), bajo flujo de N₂ y sin agitación, durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se sacaron las piezas de sustratos de la disolución, se lavaron con tolueno anhidro, se dejaron secar a la atmósfera y se almacenaron en desecador hasta su uso.

IV. Resultados:

IV.1. Primeras etapas de crecimiento a Temperatura ambiente. Estudio por XPS. Análisis de Tougaard.

Por motivos de brevedad, vamos aquí a presentar en detalle y a modo de ilustración del procedimiento seguido, únicamente los resultados correspondientes al crecimiento del rubreno sobre Ag policristalina y sobre sílice fundida, SiO_2 . Para el caso del crecimiento sobre los otros dos sustratos estudiados, Si (100) e ITO, únicamente presentaremos los resultados finales, una vez elaborados. Debemos recordar que en los cuatro experimentos, la condensación se ha llevado con los sustratos a temperatura ambiente.

En la Fig.12, se presentan los espectros generales del experimento de deposición de rubreno sobre Ag, para distintas etapas de crecimiento. Las diversas señales de fotoemisión se hallan designadas en la figura, así como el grosor nominal de rubreno que se ha dosificado en cada etapa. Puede observarse como, a medida que progresa el proceso, se produce una atenuación de la intensidad de las señales procedentes del sustrato de plata (por orden de energía de enlace: Ag4d, Ag4p, Ag4s, Ag3d_{5/2}, Ag3d_{3/2}, Ag3p_{3/2}, Ag3p_{1/2}, Ag3s y AgMNV), mientras cobran importancia las señales de carbón (C1s y CKLL).

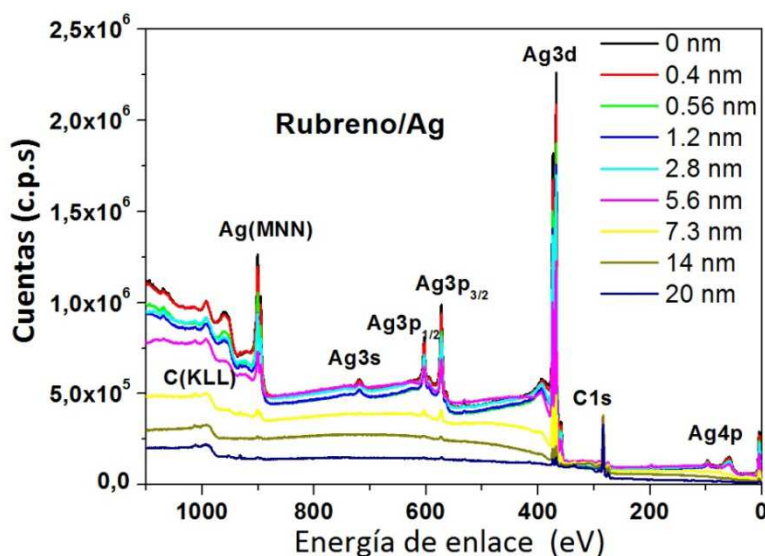


Figura 12. Espectros generales correspondientes a distintas etapas de crecimiento de rubreno sobre Ag policristalina. Cada etapa corresponde con un grosor nominal de rubreno creciente.

Si atendemos no sólo a la altura de los picos elásticos, sino que fijamos la atención en las líneas bases situadas a su izquierda, observaremos como éstas aumentan en relación con la altura del correspondiente pico elástico, a medida que crece el grosor nominal de rubreno, tanto para señales procedentes del sustrato como del adsorbato. Este comportamiento se observa con mayor claridad en la Fig. 13, donde se ha representado la región espectral correspondiente a las señales mas intensas de una y otra fase: Ag3d y C1s.

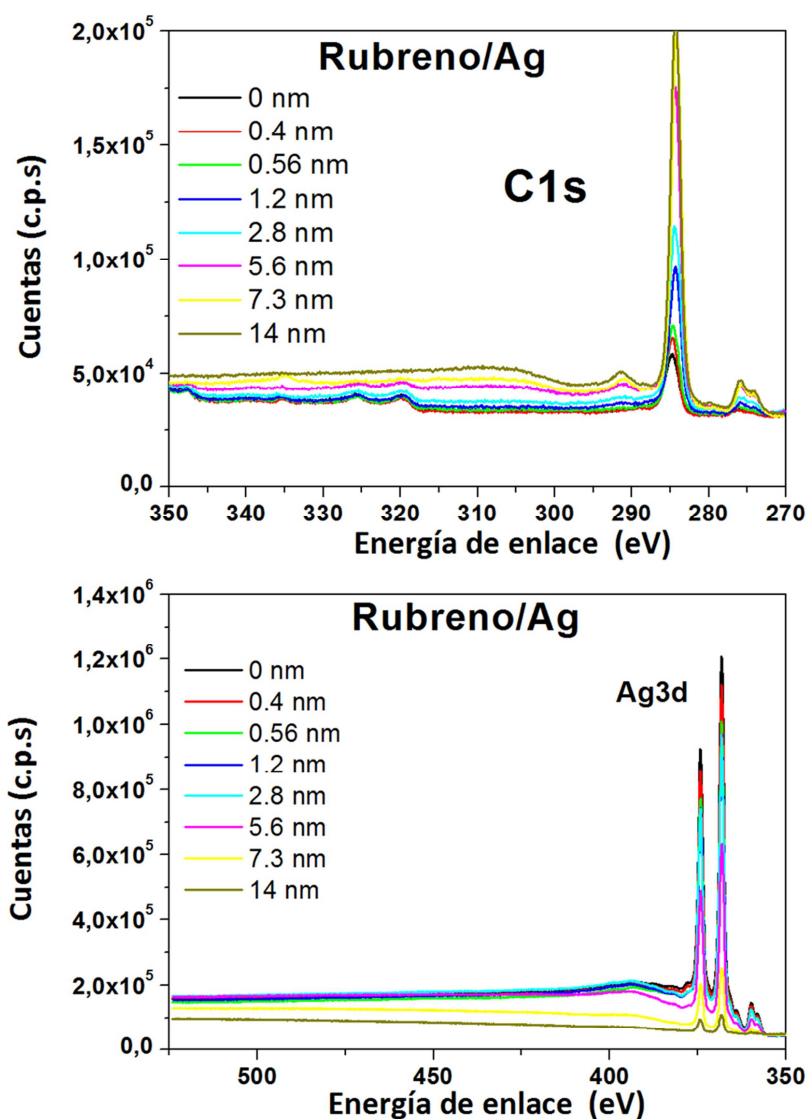


Figura 13. Evolución de los espectros de fotoemisión de Ag3d (arriba) y C1s (abajo) a lo largo del proceso de crecimiento de rubreno sobre plata policristalina. Cada etapa corresponde con un grosor nominal de rubreno creciente.

El segundo ejemplo ilustrativo que hemos escogido es el correspondiente al crecimiento de rubreno sobre sílice fundida. En la Fig.14 se representan los espectros generales relativos. Nótese como en este caso no pueden emplearse de las señales de Si2p o Si2s del sustrato para el análisis de fondos, por cuanto sobre la línea base del Si2p surge superpuesta la señal de Si2s, y sobre la base de este segundo pico superpone, a su vez, la señal de C1s. Por el contrario, la señal de O1s, que se debe en exclusiva al sustrato, si es de utilidad, aunque en esta memoria se ha preferido utilizar en exclusiva y en todos los casos la señal de C1s, cuyo espectro de zonas se ha representado en la Fig. 15.

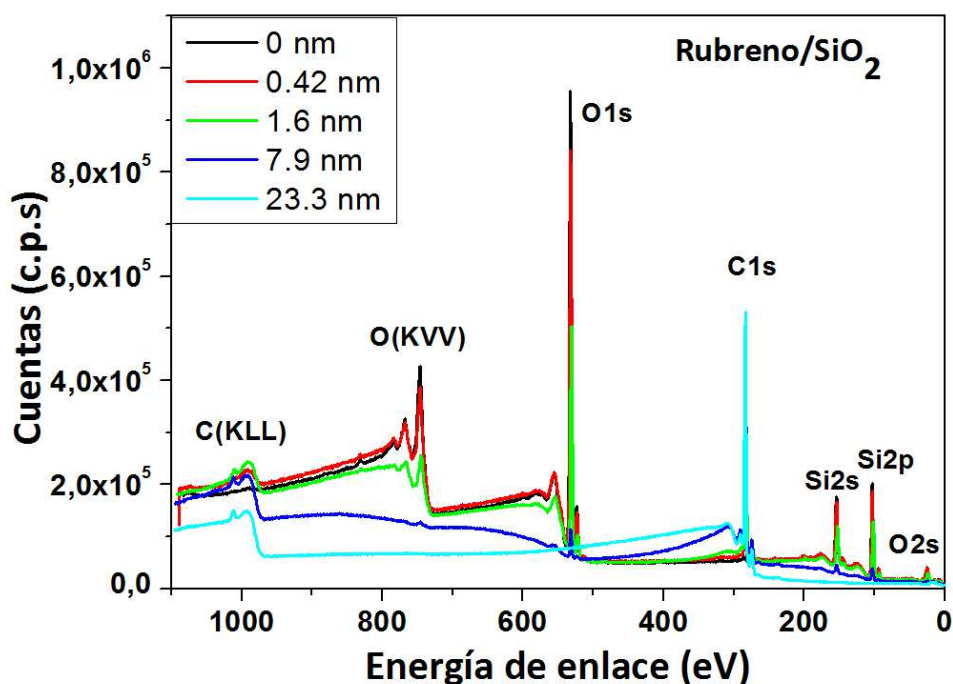


Figura 14. Espectros generales correspondientes a distintas etapas de crecimiento de rubreno sobre sílice fundida. Cada etapa corresponde con un grosor nominal de rubreno creciente. Los espectros correspondientes a distintas etapas de crecimiento de rubreno sobre sílice fundida. Cada etapa corresponde con un grosor nominal de rubreno creciente.

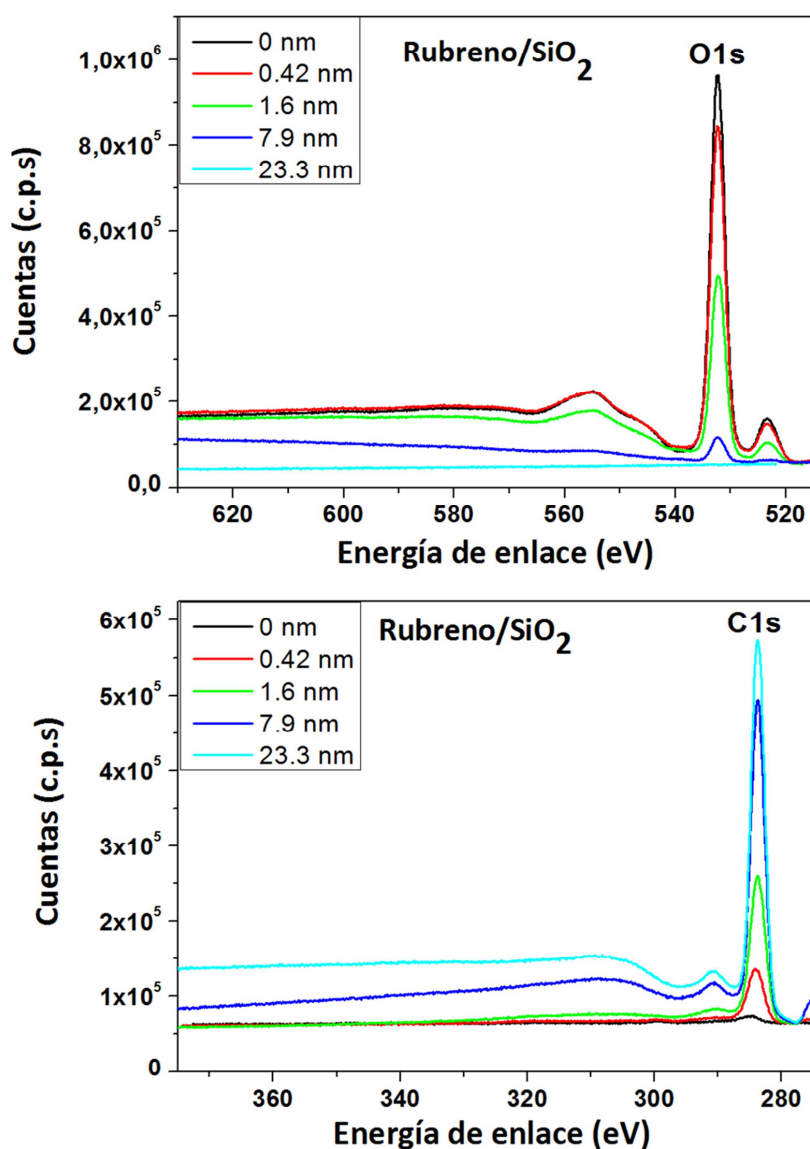


Figura 15. Evolución de los espectros experimentales de fotoemisión de O1s (arriba) y C1s (abajo) a lo largo del proceso de crecimiento de rubreno sobre sílice fundida. Cada etapa corresponde con un grosor nominal de rubreno creciente.

La metodología de análisis de fondos desarrollada por el Prof. S.Tougaard[32]–[38] permite, a partir de un espectro de fotoemisión procedente de un elemento A que forma parte de un sustrato recubierto por una capa de adsorbato (de composición y densidades conocidas y en el que no está presente el elemento A), obtener la fracción de sustrato cubierta y el grosor de la película que lo recubre.

En la Fig. 16, se representan a modo de ejemplo los espectros primarios de C1s y O1s deducidos para varias etapas de crecimiento de rubreno sobre SiO₂, considerando que el

depósito va formando agregados de altura uniforme que van cubriendo paulatinamente la superficie del sustrato. La constancia en la forma de dichos espectros es una prueba de la bondad del análisis efectuado. Para las primeras etapas de cubrimiento, se ha empleado para el análisis la evolución de la señal de O1s, mientras que para las últimas se ha empleado la evolución de la señal de C1s.

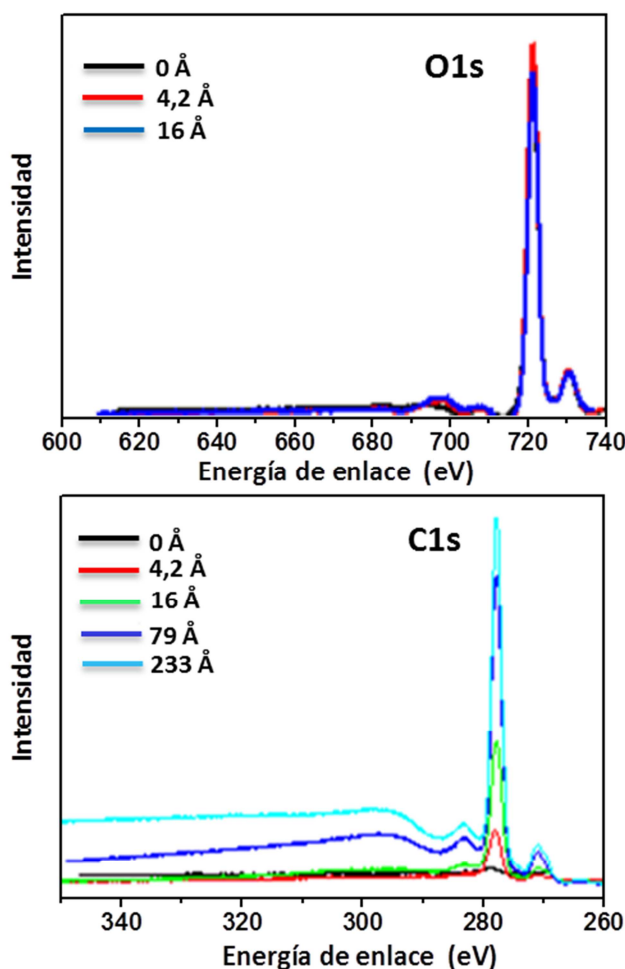


Figura 16. Espectros primarios de O1s (arriba) y C1s(abajo) obtenidos en el análisis del crecimiento de rubreno sobre SiO₂ para cantidades crecientes de material depositado.

Reiterando el proceso para cada uno de los espectros experimentales, se han obtenido los valores de altura del agregado y de grado de cubrimiento que se resumen en la Tabla 4, para cada una de las cantidades nominales depositadas de rubreno sobre los cuatro sustratos considerados en este estudio.

Tabla 4 :Valores de altura del agregado y grado de cubrimiento del sustrato alcanzados en varias etapas sucesivas de deposición de rubreno sobre los sustratos indicados.

Sustrato	Altura del agregado (h, Å) y grado de cubrimiento del sustrato (θ , %).			
	Cantidades crecientes de rubreno depositado (h θ).			
Ag policristalina	h = 15 θ = 23	h = 180 θ = 35	h = 225 θ = 48.7	h = 270 θ = 64
SiO ₂ amorfo	h = 4.73 θ = 100	h = 21.03 θ = 100	h = 79.4 θ = 100	h = 200 θ = 100
Si(100)	h = 8.15 θ = 100	h = 16.6 θ = 100	h = 43.4 θ = 100	h = 153 θ = 100
ITO amorfo	h = 3,65 θ = 100	h = 10,1 θ = 100	h = 51 θ = 71.5	h = 87 θ = 90

Con los valores de la tabla anterior, se ha compuesto la Figura 17, que representa para cada etapa y sustrato el valor de altura de los agregados de rubreno obtenidos frente al grado de cubrimiento correspondiente.

Dos sustratos presentan comportamientos idénticos: SiO₂ (sílice fundida) y Si monocristalino. En ellos, cualquiera que sea la cantidad de rubreno condensado, el cubrimiento del sustrato es siempre del 100%. Incluso durante las primeras etapas, en los que la cantidad de rubreno condensado es inferior a la necesaria para obtener una monocapa nominal (1.34 nm, para un apilamiento según el plano (001)), ambos sustratos se recubren homogénea y totalmente. No debe extrañar esta coincidencia de comportamiento, dado que ambos materiales han sido tratados con un plasma de O₂, para su limpieza superficial y acondicionamiento previo a la condensación del rubreno, por lo que la composición química de su superficie tiene que ser muy próxima sino idéntica. Este comportamiento es el que se define como “crecimiento monocapa a monocapa” o tipo Frank-van de Merwe, y tiene lugar cuando las fuerzas de interacción entre las moléculas de adsorbato y los átomos de la superficie del sustrato son superiores en magnitud a las fuerzas de interacción que se desarrollan entre las moléculas de adsorbato. De poderse observar microscópicamente esta película, se habría de ver un depósito plano, continuo y conformal con la superficie del sustrato. Nótese que los puntos experimentales de la curvas de crecimiento sobre Si y SiO₂ no se superponen, pues sobre uno y otro sustrato no se han depositado exactamente las

mismas cantidades de material, por dificultades en reproducir con precisión las mismas dosis de adsorbato.

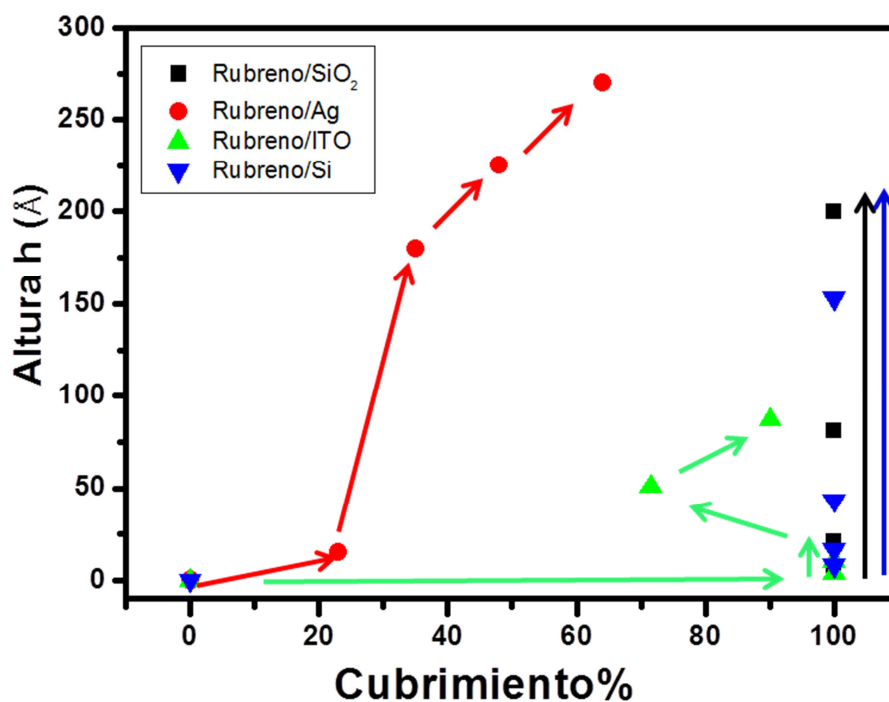


Figura 17. Espectros primarios de O1s (arriba) y C1s(abajo) obtenidos en el análisis del crecimiento de rubreno sobre SiO₂ para cantidades crecientes de material depositado.

Como contrapartida, la curva que representa el depósito de rubreno sobre Ag se caracteriza por un aumento significativo de la altura de los agregados, muy por encima del grosor de la monocapa, a medida que aumenta la cantidad de material depositado, pero sin que por ello se alcance el cubrimiento pleno del sustrato. Este modo de crecimiento se denomina “crecimiento en islotes”, o tipo Volmer-Weber, y se presenta cuando las energías de interacción entre las moléculas de adsorbato superan en magnitud a las que aparecen entre éstas y los átomos de la superficie del sustrato. De poderse observar microscópicamente esta película, se apreciarían agregados tridimensionales de rubreno, separados unos de otros por amplias zonas de la superficie del sustrato libres de depósito alguno, que irían colapsando y dando lugar a una superficie rugosa.

Por último, el crecimiento sobre ITO a temperatura ambiente presenta un comportamiento complejo. A bajas dosis, por debajo de 1 a 3.6 nm de grosor nominal, el crecimiento es monocapa a monocapa, con el sustrato plenamente recubierto. Sin embargo, cuando se han depositado 3.6 nm nominales, el adsorbato se reorganiza

nucleando en agregados de mayor altura ($h=5.1$ nm) y dejando libre de depósito una parte significativa del sustrato ($\theta=71.5\%$). Posteriores adiciones de adsorbato hacen crecer estos núcleos en tamaño, tanto en altura ($h=8.7$ nm) como horizontalmente ($\theta=90\%$), siguiendo un crecimiento en islotes. En resumen, sobre ITO, cuando la cantidad de rubreno supera un valor umbral, la energía de interacción mutua entre moléculas, quizás como consecuencia de un proceso de cristalización activado térmicamente, supera a la energía de interacción con los átomos de la superficie del sustrato, produciéndose la segregación de ambas fases. Este tipo de crecimiento, en el que se superponen agregados planos y agregados tridimensionales se denomina tipo Stranski-Krastanov.

Amén de servir para conocer sobre el modo de crecimiento, las películas anteriores depositadas a temperatura ambiente nos sirvieron para verificar la composición del material condensado. Esto es, descartar que el procedimiento de evaporación-condensación, en cuanto que tratamiento térmico, esté afectando a la integridad química de las moléculas de rubreno. Para ello, se han obtenido sus espectros de UPS y REELS, que son reflejo de la estructura electrónica de dicho sólido molecular. Respecto de la técnica de UPS, en la Fig.18a se presenta el espectro obtenido excitando con luz de He(I) una película de rubreno de 20 nm depositada a 398 K sobre Ag policristalina. El espectro se ha calibrado en energía de enlace gracias a la observación del salto correspondiente al nivel de Fermi en el espectro correspondiente a la lámina de plata subyacente, medido antes de depositar la película de rubreno (Fig.18b). Cada una de las señales o picos que aparecen en el espectro de la Fig.18a corresponde a un orbital electrónico ocupado; su intensidad es el reflejo de la densidad de estados ocupados y de la probabilidad de excitación de los mismos mediante la radiación empleada (21.2 eV). La señal que aparece a menor energía de enlace (1.88 eV) se corresponde con el orbital HOMO de esta molécula orgánica (orbital $\pi(\text{Au})$ del grupo tetraceno). Con mayor energía de enlace aparecen señales a 3.51 eV y 4.39 eV, que son debidas a 8 orbitales π del grupo tetraceno y 12 orbitales π de los 4 grupos fenilo de la molécula. Y las señales que aparecen a 6.85 eV, 9.50 eV y 11.50 eV corresponden a los orbitales de los 27 enlaces $\sigma(\text{C-C})$ de la molécula (nótese que estas señales son anchas y asimétricas, reflejo de la concurrencia de múltiples niveles electrónicos con energías muy próximas). El extremo o final del espectro por la zona de alta energía de enlace, está situado a

17.27 eV, como se observa en la ampliación de la Fig. 18c, lo que permite deducir un valor de 3.93 eV para la función trabajo de este material. Tanto la forma general de los espectros de UPS como la posición de sus bandas están plenamente de acuerdo con lo reportado en la bibliografía para películas de rubreno depositadas sobre Au [39].

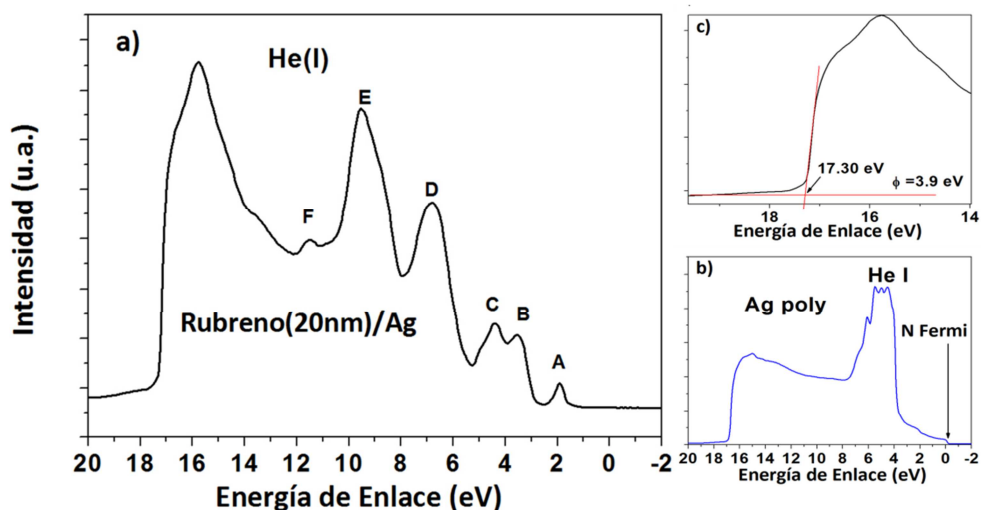


Figura18. Espectros de fotoemisión de UPS obtenidos con excitación de He(I): a) película de rubreno de 20 nm nominales crecida sobre Ag a 398K; b) lámina de Ag empleada como sustrato; c) detalle de la zona del extremo de alta energía de enlace del espectro de rubreno, empleado para la determinación de su función trabajo.

Mediante espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones en Reflexión (REELS) es posible obtener la energía implicada en tránsitos electrónicos entre orbitales ocupados y vacíos de la molécula. En la Fig. 19 se representa el espectro REELS de una película de 10 nm de rubreno depositada sobre SiO₂, medida con un haz de electrones incidentes de 300 eV de energía, y 0.92 eV de anchura a la altura media. El pico más intenso, que aparece a 0 eV de energía perdida, corresponde con el haz reflejado elásticamente, mientras que las señales más débiles que aparecen a ~2.4 eV, ~4.0 eV y ~7.2 eV se deben a electrones reflejados que han perdido esas energías por interacción con el material, en el que han inducido tránsitos electrónicos. El valor más pequeño de los citados se corresponde con el tránsito electrónico entre el HOMO y el LUMO de esta molécula, en buena concordancia con el valor obtenido a partir de los espectros ópticos visible-ultravioleta de este compuesto en disolución de acetona (2.37 eV) ya descritos, o con el valor promedio obtenido para películas crecidas sobre SiO₂ y ITO, (2.32 eV), que se describen en el próximo capítulo.

Las otras dos señales de pérdida, a ~ 4.0 y ~ 7.2 eV pueden interpretarse a partir de la distribución de niveles electrónicos obtenida por UPS en el apartado anterior, y la posición estimada para el LUMO, por encima del nivel de Fermi, conforme con el diagrama energético que se presenta en la Fig. 20.

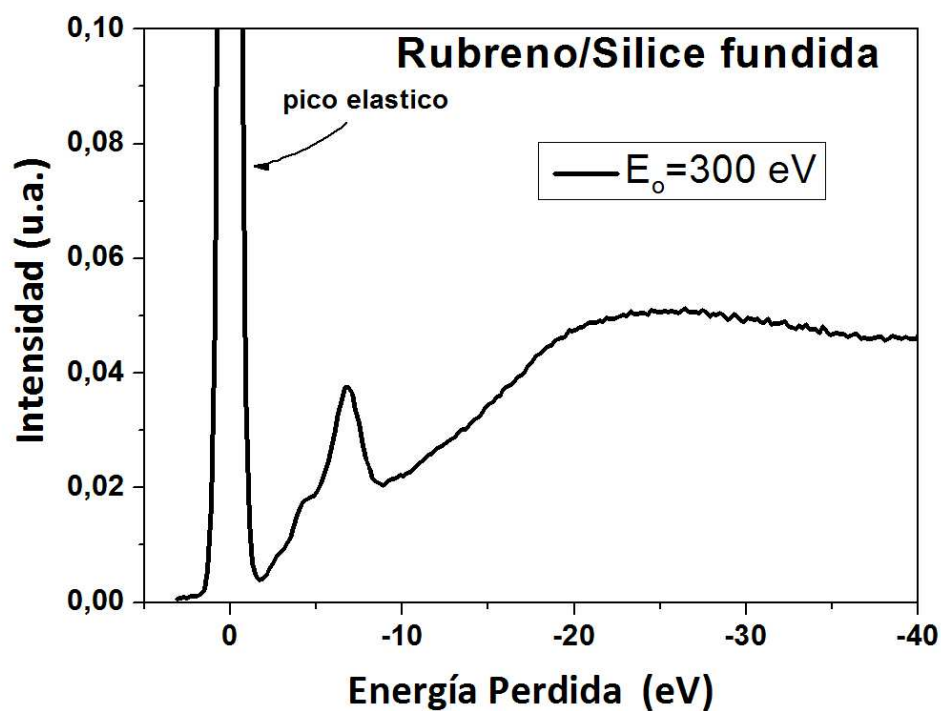


Figura 19. Espectro de pérdida de energía de electrones en reflexión (REELS) de una película de rubreno sobre SiO_2 .

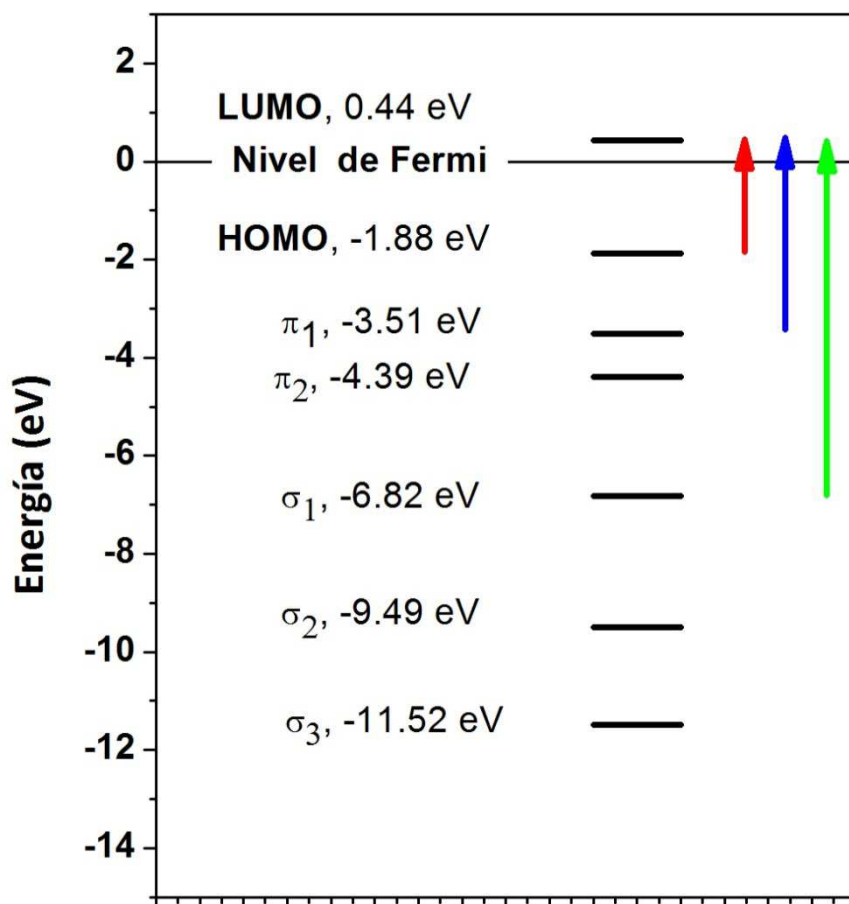


Figura 20. Diagrama energético de niveles electrónicos del rubreno sólido, deducidos de los espectros de UPS, UV-Visible y REELS de películas delgadas. Las transiciones señaladas con las flechas de color rojo y azul se detectan tanto por espectroscopía de absorción visible como por REELS, mientras que la transición señalada con la flecha de color verde sólo se detecta por REELS, dada su mayor energía. Salvo en los casos del HOMO y del LUMO, los demás orbitales representan en realidad grupos o familias de ellos, con energías muy próximas.

IV.2. Microestructura de películas nanométricas de Rubreno. Estudio por Microscopía Electrónica y Espectroscopía Óptica Visible.

En este apartado se describen la microestructura y características de absorción óptica visible de películas de rubreno de grosor comprendido entre unas pocas decenas y varios centenares de nanómetros, depositadas sobre sustratos de SiO₂ e ITO sujetos a diversas condiciones de preparación y pretratamiento. El grosor de estas películas se ajusta a los requerimientos de la mayoría de las aplicaciones tecnológicas propuestas para este material[2], [21], [40]–[42].

Las variables experimentales de preparación ensayadas han sido la temperatura de deposición, el grosor final, la temperatura de recocido posterior o la modificación superficial del óxido mediante tratamientos térmicos, lumínicos, de plasma y químicos.

Ambos sustratos empleados, SiO_2 e ITO, además de diferenciarse en su composición química y propiedades eléctricas, son ligeramente distintos en cuanto a su microestructura. Como ponen de manifiesto las imágenes de microscopías electrónica de barrido y de fuerzas atómicas recogidas en la Fig.21, la superficie de la sílice fundida es atómicamente plana, sin que sea posible distinguir motivos que originen contraste por ninguna de estas dos técnicas microscópicas. Por el contrario, el ITO, posee una rugosidad superficial del orden de 4.4 nm, lo que da lugar a que sean claramente visibles dominios nanométricos globulares, especialmente en las imágenes de SEM.

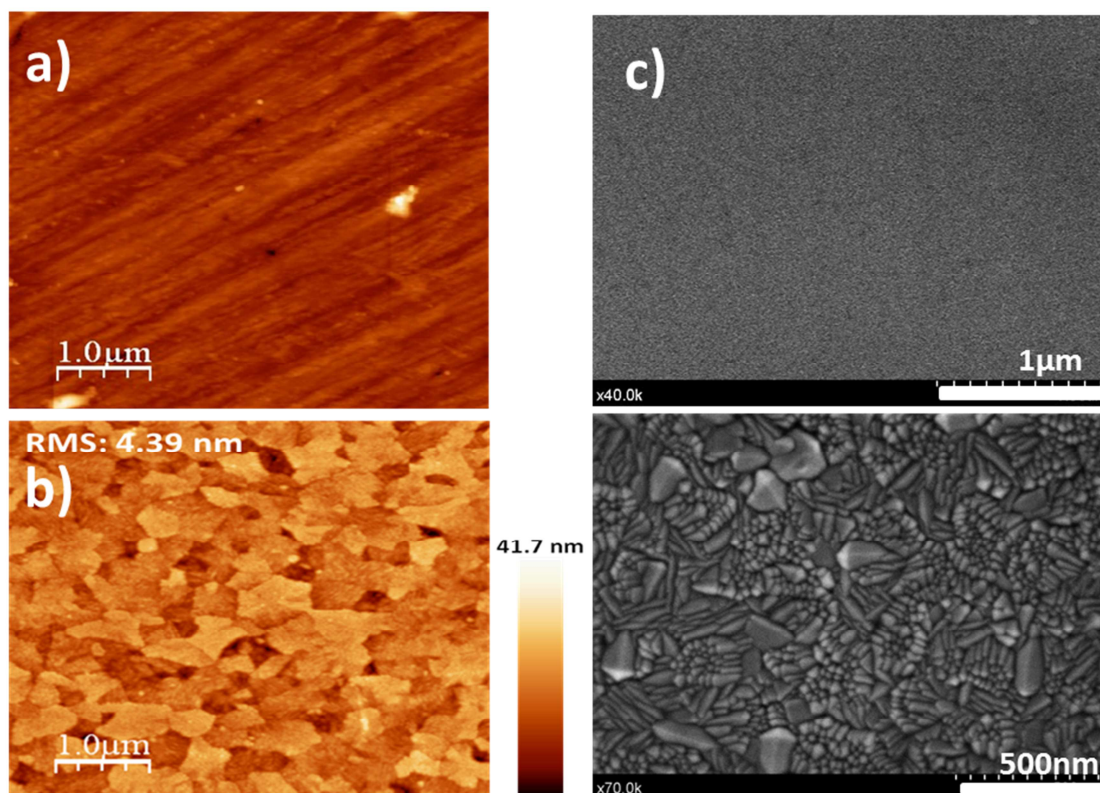


Figura 21. Superficies de los sustratos empleados, examinados mediante AFM y SEM:
a) Imagen de AFM de SiO_2 fundido, b) imagen de AFM de ITO, c) imagen de SEM de SiO_2 y
d) imagen SEM de ITO.

IV.2.1. Deposición sobre SiO₂.

Se han depositado sobre piezas pulidas de sílice fundida, películas de rubreno de 100 nm de grosor nominal (espesor medido en balanza de cuarzo), a temperaturas de sustrato crecientes entre 300 K y 443 K. El examen por SEM (x10.000) de este conjunto de películas, en la Fig. 22, reveló que a temperatura ambiente se forma un depósito globular, discontinuo o corrugado, de geometría amorfa, que va adoptando progresivamente una microestructura dendrítica a medida que aumenta la temperatura de deposición (Figs.22a) y 22b)). Esta estructura dendrítica está formada por fibrillas longitudinales, irregulares en grosor, que surgen radialmente a partir de un punto central y se ordenan casi paralelamente entre si, adoptando una geometría de huso (Fig.22 c). Con la temperatura de deposición, el área de estos husos aumenta, tanto por incremento del radio como del ángulo interno, hasta que se transforman en elipsoides y confluyen unos con otros (Figs. 22e), 22g) y 22h)). La transición desde la estructura amorfa a la dendrítica se produce de modo gradual con la temperatura, de modo que incluso a la temperatura más alta ensayada, 433K, existen todavía zonas del sustrato cubiertas de material amorfo.

Inmediatamente tras su preparación, a fin de minimizar el posible deterioro atmosférico, se han medido los espectros de absorción visible-ultravioleta de estas películas, para diversos grosores nominales y temperaturas de deposición. En este sentido, en el marco superior de la Fig. 23, se hallan representados los espectros de cuatro muestras depositadas a temperatura ambiente, con grosores crecientes comprendidos entre 40 y 150 nm nominales. En ellos aparecen una banda muy intensa y ancha situada en la región ultravioleta, a aproximadamente 4.15 nm de energía, y una serie de bandas más débiles, de intensidad decreciente con la energía, situadas entre 2.2 y 3.0 nm.

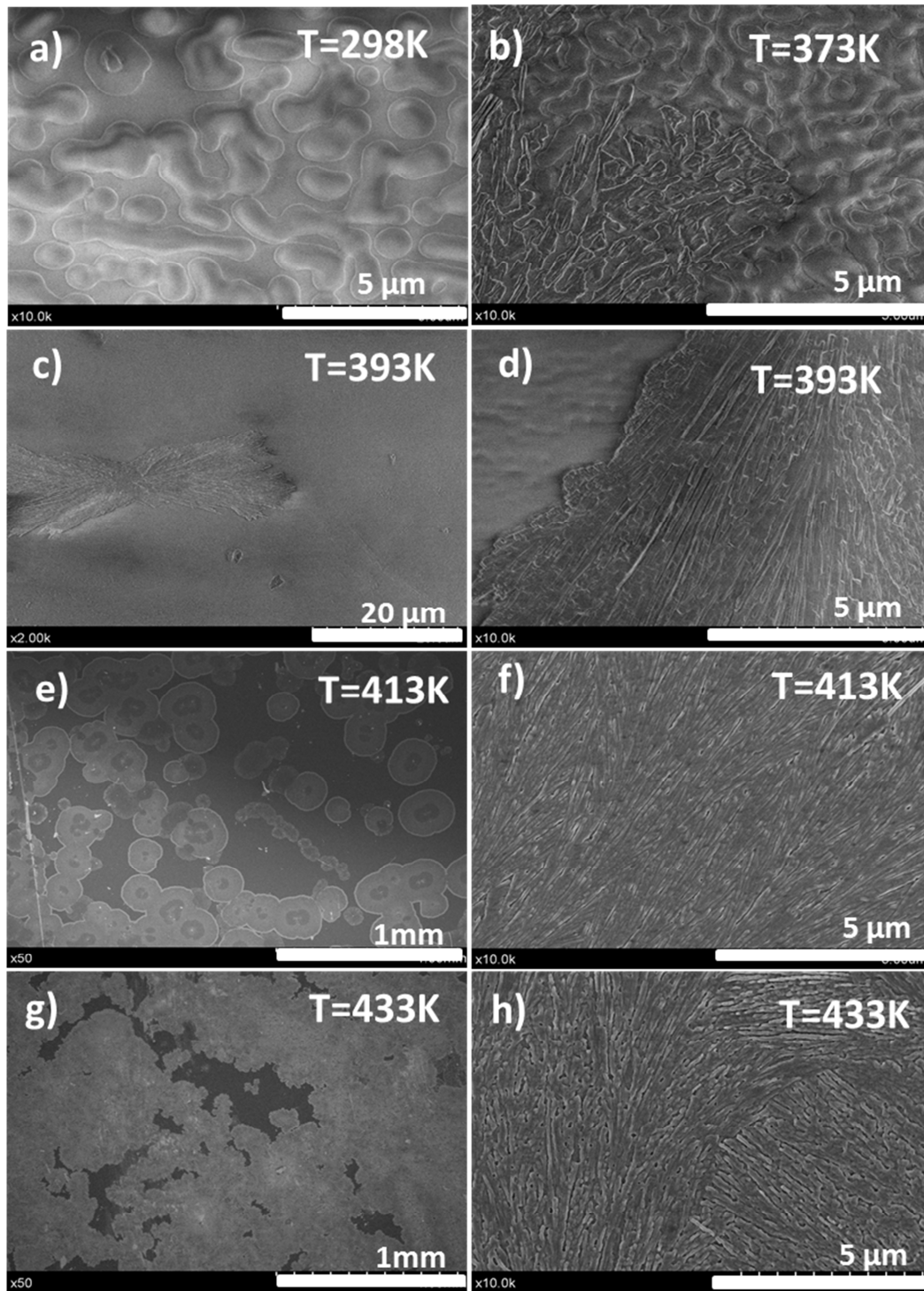


Figura 22. Microfotografías SEM de películas de rubreno de 100 nm de grosor nominal depositadas sobre SiO₂ fundido, a temperaturas del sustrato crecientes: a) 300 K; b) 373 K; c) y d) 393 K; e) y f) 413 K y g) y h) 433 K.

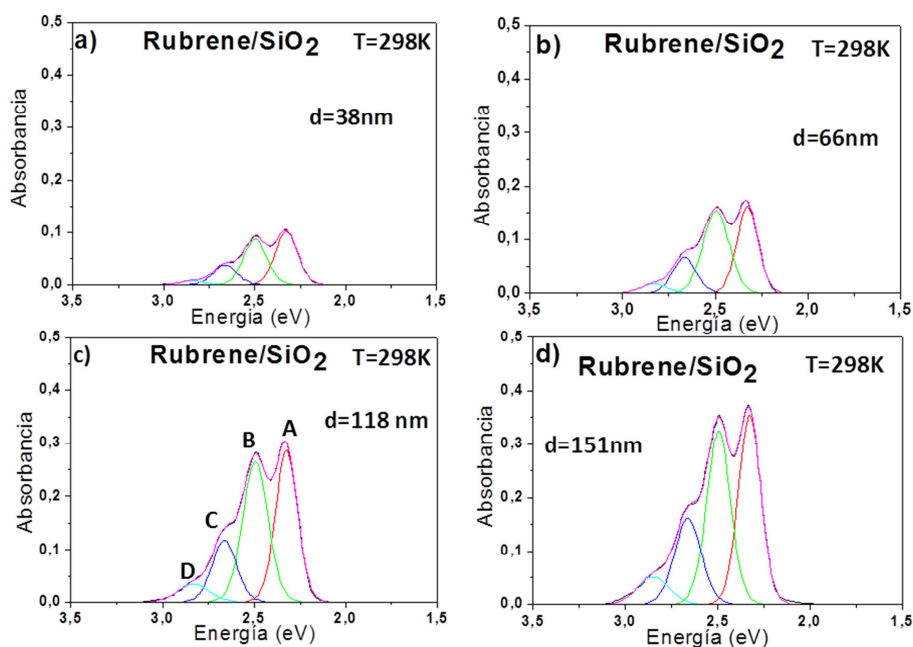
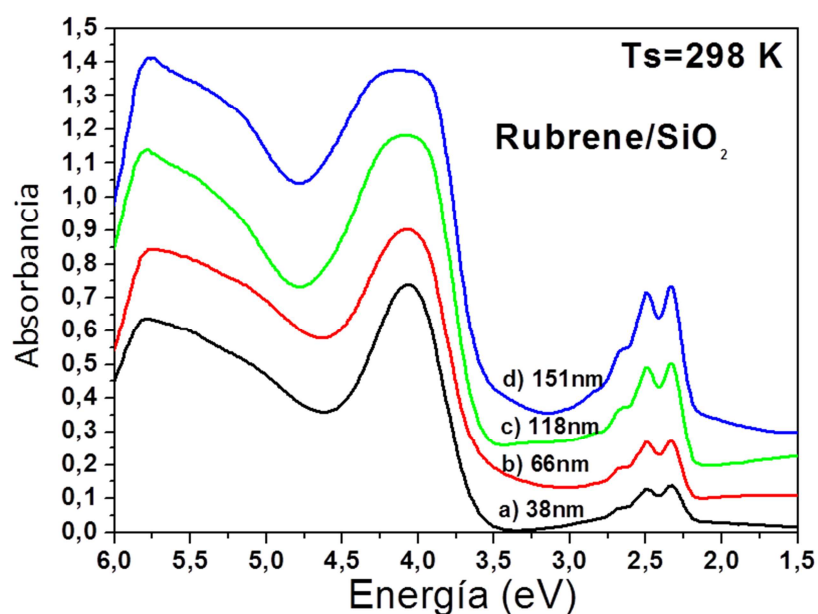


Figura 23. Espectros de Absorbancia UV-Visible de películas de rubreno de grosores crecientes depositadas sobre SiO_2 fundido, a temperatura de sustrato de 298 K. Panel superior, espectros experimentales. Panel inferior: zona del visible, tras sustracción de la línea base y deconvolución siguiendo la metodología descrita en la introducción.

Como ya se ha dicho en la introducción, la señal que aparecen en la región ultravioleta corresponde a transiciones entre orbitales π tanto del esqueleto de tetraceno como de los grupos bencénicos, mientras que las señales que aparecen en la región visible corresponden a transiciones vibrónicas, entre los orbitales HOMO y LUMO de la molécula. Hay que destacar que la forma de la señal ultravioleta se mantiene

inalterada siempre y cuando el análisis se efectúe inmediatamente después de la extracción del reactor, pero que si se exponen las muestras a la atmósfera varios días, o incluso solo unas pocas horas, se produce un desdoblamiento de la misma fruto de la oxidación de rubreno a peróxido de rubreno. En cuanto a las señales que aparecen en la zona visible del espectro, se han ajustado empleando cuatro bandas gaussianas puras, siguiendo el modelo y metodología descrita en la introducción para disoluciones de rubreno en acetona (Fig. 4), y el acuerdo con el espectro experimental es excelente, como se puede comprobar en el marco inferior de la Fig.23. Nótese que, a diferencia del experimento llevado a cabo en solución de acetona, aquí se han empleado solamente 4 bandas para el ajuste, y no cinco como allí, pues la que debería ser la quinta banda de la serie vibrónica (con una intensidad relativa de 1-2%) no llega a detectarse. Las posiciones que adoptan dichas bandas, su intensidad relativa y su anchura a la altura media están recogidas en la Tabla 5.

Tabla 5 : Posición energética (E), intensidad relativa (I) y anchura a la altura media (fwhm) de cada una de las cuatro bandas gaussianas empleadas en el ajuste, por mínimos cuadrados, de los espectros visibles de películas de rubreno depositado sobre sílice fundida, a temperatura de 298K, con grosores comprendidos entre 38 y 151 nm.

Rubreno /SiO ₂ , Temperatura de deposición: 298K											
Espesor (nm)	Banda A			Banda B			Banda C			Banda D	
	E(eV)	I (%)	Fwhm (eV)	E(eV)	I (%)	Fwhm (eV)	E(eV)	I (%)	Fwhm (eV)	E(eV)	I (%)
38	2.32	37.12	0.14	2.49	3950	0.16	2.66	17.05	0.15	2.83	6.34
66	2.32	36.78	0.14	2.50	35.80	0.15	2.66	19.86	0.16	2.84	7.56
118	2.32	42.27	0.13	2.49	36.24	0.16	2.66	16.85	0.15	2.83	4.91
151	2.32	41.96	0.14	2.49	37.74	0.15	2.66	16.60	0.15	2.84	3.69

Cuando se comparan los valores que adoptan estos parámetros para las cuatro películas examinadas, entre si y con los que se obtuvieron para el rubreno en disolución de acetona, en la Tabla 2 se comprueba que son muy semejantes. Así, como en el caso en solución, las bandas están separadas en todos los casos por 0.17 eV. Sus anchuras a la altura media aumentan ligeramente con la energía desde 0.14 eV hasta 0.2 eV, siendo por tanto unos 0.02 eV mayores de las halladas en medio líquido. Y sus intensidades relativas se aproximan también a la secuencia 36:38:18:7 hallada en solución, con desviaciones que son propias del método de ajuste y de la escasa intensidad total de la

señales en el caso de las películas. Quizás la única diferencia significativa respecto del espectro en solución es la posición en energía de las señales que componen la serie: allí empezaba en 2.37 eV y en las películas lo hace en 2.32 eV, desplazamiento que como ya se ha adelantado en la introducción, se debe al cambio en la constante dieléctrica del medio molecular (de acetona al propio rubreno). Finalmente, merece comentarse el hecho de que el grosor nominal de cada capa, medido por la balanza de cuarzo, se aproxima con exactitud al grosor estimado a partir del área global de la serie vibrónica y el empleo del coeficiente de extinción molecular obtenido a partir de las disoluciones en acetona, lo que nos indica que la cantidad de rubreno condensada sobre los sustratos de SiO_2 es comparable a la que se condensa sobre los cristales sensores de la balanza de cuarzo, que se hallan recubiertos de Au.

En términos generales, cuando se analizan las capas crecidas sobre SiO_2 a temperaturas crecientes, desde ambiente hasta 433 K, se encuentra un resultado muy semejante a los anteriores. Así, sus espectros visibles, representados en la Fig.24 una vez sustraída la línea base y deconvolucionados, tienen las mismas cuatro componentes en posiciones energéticas, anchuras e intensidades muy próximas a las ya observadas para las muestras de temperatura ambiente. Los parámetros de dichos ajustes se hallan recogidos en la Tabla 6. Si se entra en detalles, sin embargo, se observan algunos hechos relevantes. El primero y más evidente, es el continuo descenso del área espectral a medida que aumenta la temperatura de preparación. Aunque nominalmente las cuatro películas depositadas a temperatura superior a la ambiente se han pretendido fabricar de 100 nm, el espesor real deducido a partir del área del propio espectro ha disminuido gradualmente hasta ser sólo ~34 nm a 443K. Este fenómeno se explica por un descenso en el coeficiente de adsorción o por la reevaporación de parte del rubreno previamente condensado. Recuérdese que la temperatura de evaporación empleada en la célula Knudsen (497K) es tan sólo ligeramente superior a la del sustrato.

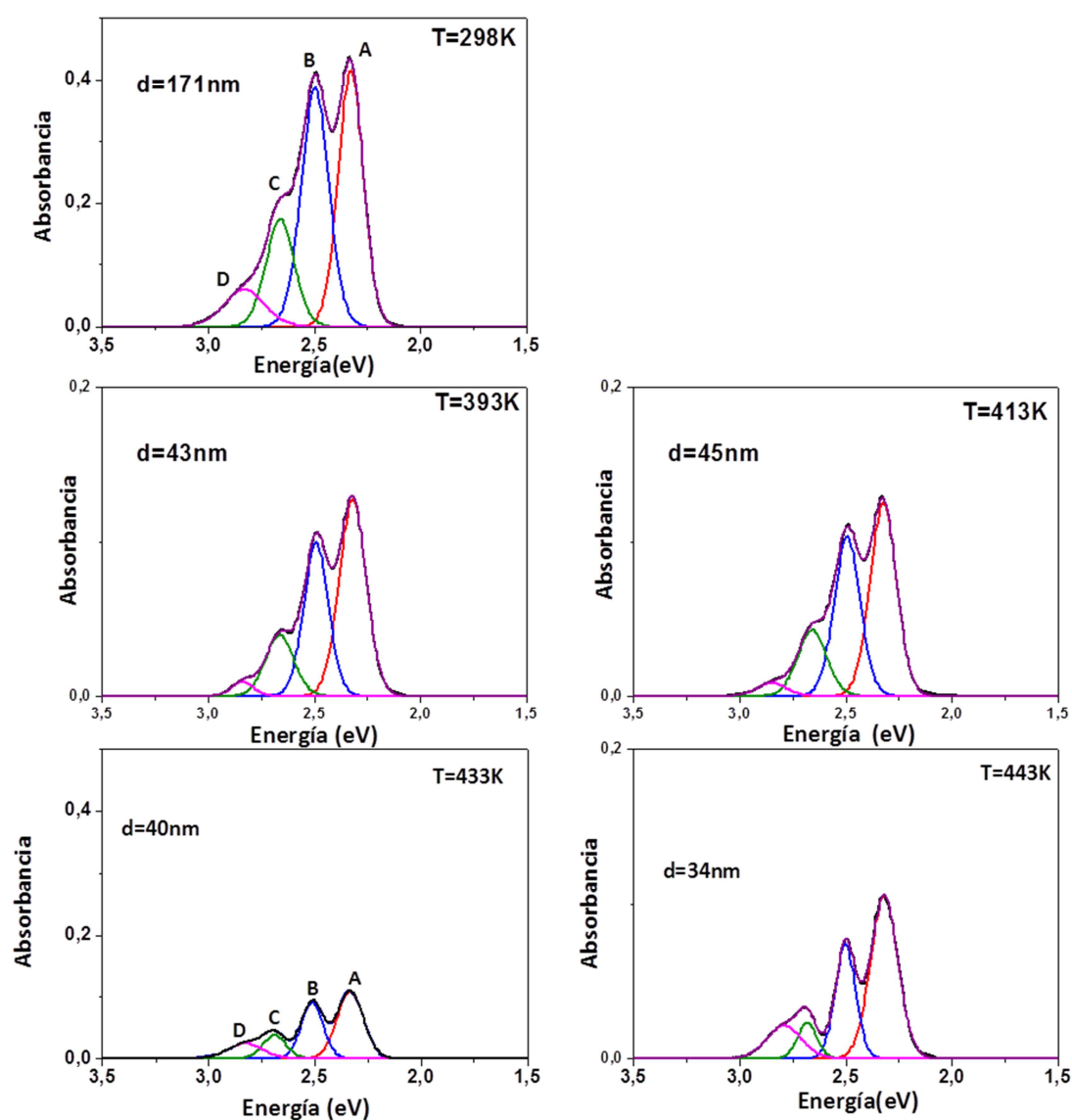


Figura 24. Deconvolución de los espectros de Absorbancia Visible de películas de rubreno depositadas sobre SiO₂ fundido a temperatura de sustrato crecientes: a) 298 K; b) 393 K; c) 413 K; d) 433 K y e) 443K, correspondientes a las microfotografías de la Fig. 22.

Tabla 6. Posición energética (E), intensidad relativa (I) y anchura a la altura media (fwhm) de cada una de las cuatro bandas gaussianas empleadas en el ajuste, por mínimos cuadrados, de los espectros visibles de capas de rubreno sobre SiO₂, depositadas a temperatura crecientes de sustrato, y representados en la Fig.24.

Rubreno /Sílice fundida , Temperaturas Crecientes												
Temperatura (K)	Banda A			Banda B			Banda C			Banda D		
	E(eV)	I (%)	Fwhm (eV)	E(eV)	I (%)	Fwhm (eV)	E(eV)	I (%)	Fwhm (eV)	E(eV)	I (%)	Fwhm (eV)
298	2.32	36,49	0,14	2.49	37,5	0,15	2.66	17,37	0,15	2.83	8,46	0,22
393	2.32	47,51	0,14	2.50	33,92	0,13	2.66	15,64	0,15	2.84	2,94	0,12
413	2.32	44,08	0,14	2.49	35,77	0,14	2.66	16,61	0,16	2.83	3,55	0,16
433	2.32	42,96	0,14	2.51	29,7	0,14	2.68	13,67	0,13	2.82	13,42	0,2

El segundo aspecto a considerar de esta serie de espectros es la aparición de ligeros cambios en la intensidad relativa de las bandas y en su posición, como se desprende de la comparación de los datos contenidos en la Tabla 6. En este sentido, a partir de 433K de temperatura de deposición, aumenta la intensidad relativa de la banda D, situada a 2.83eV, mientras que la profundidad de los valles que separan entre si las bandas A, B y C se acentúa. Estos cambios, con ser ligeros, ponen de manifiesto que las moléculas de rubreno están comenzando a interactuar entre sí o con los átomos del sustrato, de manera que se pierde parcialmente la isotropía del medio amorfo de partida. En cualquier caso, sobre SiO₂ virgen, la ordenación no es suficiente como para que se aprecie la formación de microcristales por SEM.

En un intento por acentuar estas posibles interacciones con los átomos del sustrato, se ha realizado un experimento, a 433K, de crecimiento simultáneo sobre dos sustratos de SiO₂, uno virgen y el otro tratado previamente mediante un plasma de O₂ durante 30 min. Es conocido que este tratamiento limpia de contaminantes orgánicos la superficie e incrementa la concentración de grupos hidroxilo en ella, por lo que se hace más hidrofílica, pasando el ángulo de contacto desde 7° hasta 0°. El resultado del experimento queda de manifiesto en la Fig. 25, donde se representan los espectros visibles de estas dos muestras una vez deconvolucionados, y en la Tabla 7, donde aparecen los parámetros de ajuste. La primera evidencia que se observa es que la pieza

tratada con el plasma acumuló una cantidad de rubreno que multiplica por más de 2.5 la condensada sobre la pieza no tratada. Este resultado indica que la adsorción de la molécula de rubreno se halla favorecida por el aumento de la concentración de grupos hidróxilo superficiales, previsiblemente por interacción de los mismos con la nube π de la molécula. Por su parte, la forma espectral de la película más gruesa coincide con la que se obtenía para preparaciones a temperaturas inferiores, lo que sugiere que o bien es toda ella ahora menos ordenada, o bien la influencia de la interacción con el sustrato queda relegada a las primeras capas atómicas, y su influencia sobre la forma del espectro queda oscurecida por la del material superpuesto. El examen comparativo de estas dos muestras mediante microscopía SEM no permitió revelar diferencia significativa alguna.

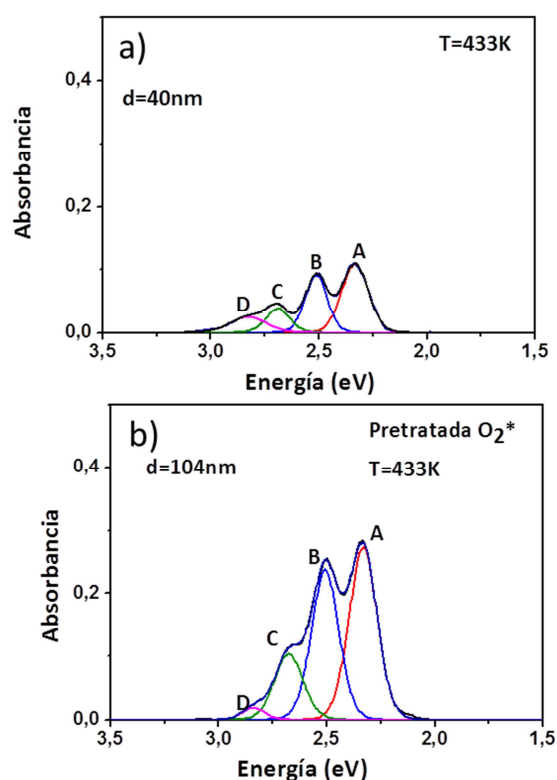


Figura 25. Deconvolución de los espectros de Absorbancia Visible de dos películas de rubreno depositadas simultáneamente sobre dos piezas de SiO₂ fundido, a 433 K: a) sustrato no tratado y b) sustrato previamente tratado con plasma de O₂ durante 30 min.

Tabla 7. Posición energética (E), intensidad relativa (I) y anchura a la altura media (fwhm) de cada una de las cuatro bandas gaussianas empleadas en el ajuste, por mínimos cuadrados, de los espectros visibles de rubreno sobre SiO₂, correspondientes a la Fig.25.

Rubreno /Sílice fundida , efecto de pretratamiento con plasma de O ₂											
Temperatura (K)	Banda A			Banda B			Banda C			Banda D	
	E(eV)	I (%)	Fwhm (eV)	E(eV)	I (%)	Fwhm (eV)	E(eV)	I (%)	Fwhm (eV)	E(eV)	I (%)
433(sin tratamiento)	2.32	42,96	0,14	2.51	29,7	0,14	2.68	13,67	0,13	2.82	13,42
433(tratamiento de plasma de O ₂)	2.32	43,72	0,15	2.50	37,05	0,14	2.68	16,9	0,15	2.83	2,33

IV.2.2. Deposición sobre ITO.

A semejanza de lo realizado sobre sílice fundida, se han depositado sobre sustratos comerciales de ITO, sin pretratar, películas de rubreno de 100 nm de grosor nominal (espesor medido en balanza de cuarzo), a temperaturas de sustrato crecientes entre 300 K y 443 K.

El primer signo distintivo del crecimiento del rubreno sobre este sustrato es que es más ordenado que sobre la sílice, para cualquier temperatura de deposición que se emplee. Así, incluso cuando la condensación se desarrolla a temperatura ambiente, se forma una estructura dendrítica que se extiende por todo el depósito, sin que en ningún momento sean visibles dominios amorfos como ocurre sobre la sílice, como queda ilustrado por las diversas microfotografías contenidas en la Fig. 26.

El segundo, es que a diferencia de lo ocurrido sobre sílice con cantidades nominales equivalentes, parte de la superficie del sustrato, claramente identificable por su morfología característica, queda descubierta de depósito. Este hecho concuerda plenamente con las conclusiones extraídas del análisis de las primeras etapas de crecimiento mediante XPS, que se describió en este mismo capítulo, que señalaban que el depósito crecía tridimensionalmente antes de completar el cubrimiento del sustrato.

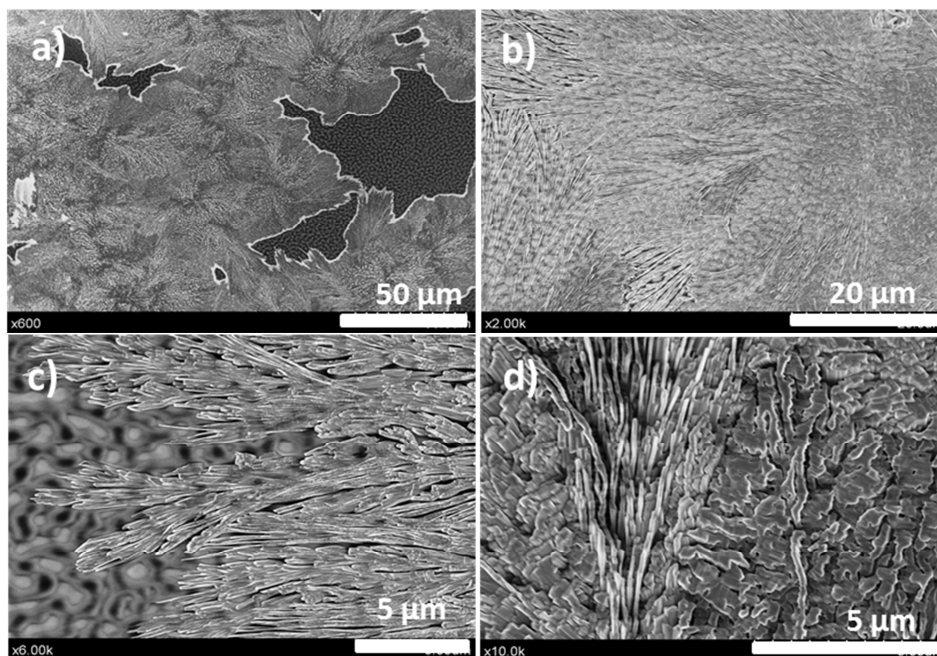


Figura 26. Microfotografías SEM de una película de rubreno de 100 nm de grosor nominal depositada sobre ITO, a 298 K. Obsérvese en a) como la estructura dendrítica coexiste con zonas descubiertas de depósito. La estructura dendrítica del depósito se pone claramente de manifiesto en las sucesivas ampliaciones de b), c) y d).

El tercer aspecto diferencial con respecto a lo ocurrido sobre sílice, es que a medida que aumenta la temperatura de condensación, el material dendrítico pasa a adoptar una estructura microcristalina. Este proceso se observa ya con nitidez incluso para temperatura de sustrato de 373K, como prueban las microfotografías de SEM incluidas en la Fig. 27. Para esta temperatura de deposición, y para temperaturas superiores como veremos a continuación, se observan la coexistencia de al menos dos dominios microcristalinos, que ofrecen contrastes bien distintos al haz de electrones, dando lugar a regiones oscuras y claras al ser observados a bajos aumentos (Fig.27.a). El dominio A, más oscuro en las fotografías, está formado por cristalitos alargados de aspecto aplanado, tumbados sobre la superficie del ITO (Fig.27c). El dominio B, de contraste más claro, está constituido por cristales más cortos, recubiertos de pequeños agregados globulares (Fig.27d). Ambos dominios crecen dejando amplias zonas del sustrato descubiertas.

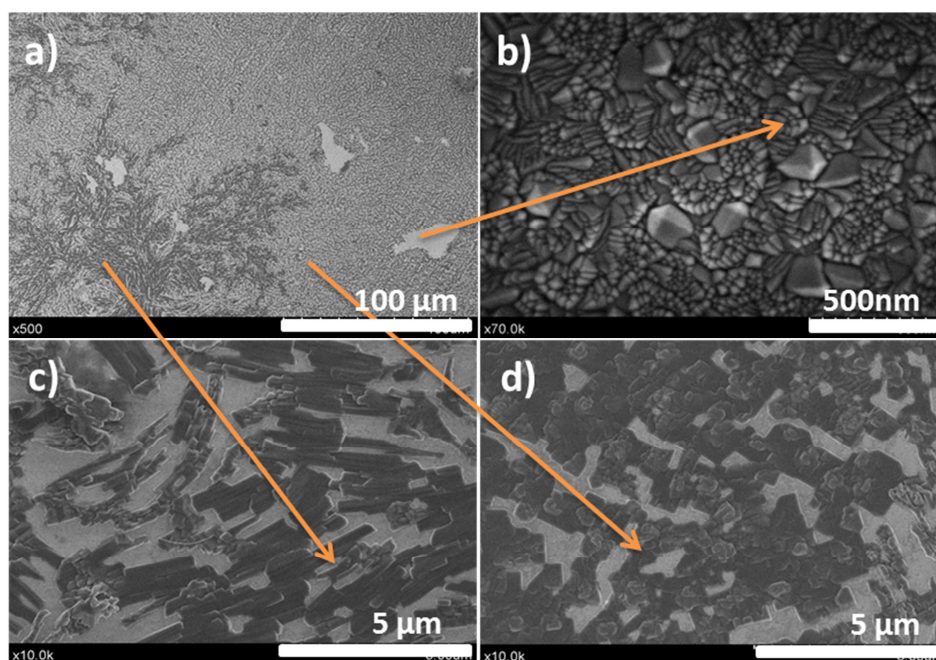


Figura 27. Microfotografías SEM de una película de rubreno de 100 nm de grosor nominal depositada sobre ITO, a 373 K. a) Vista general (x500) y detalle de b) zona libre de recubrimiento, (c) zona recubierta con hábito cristalino tipo A y d) zona recubierta con hábito cristalino tipo B.

Al aumentar la temperatura de deposición, ambos dominios evolucionan gradualmente para dar lugar a cristalitos más grandes, largos y mejor definidos, como reflejan las series de fotografías contenidas en las Figs.28, 29 y 30.

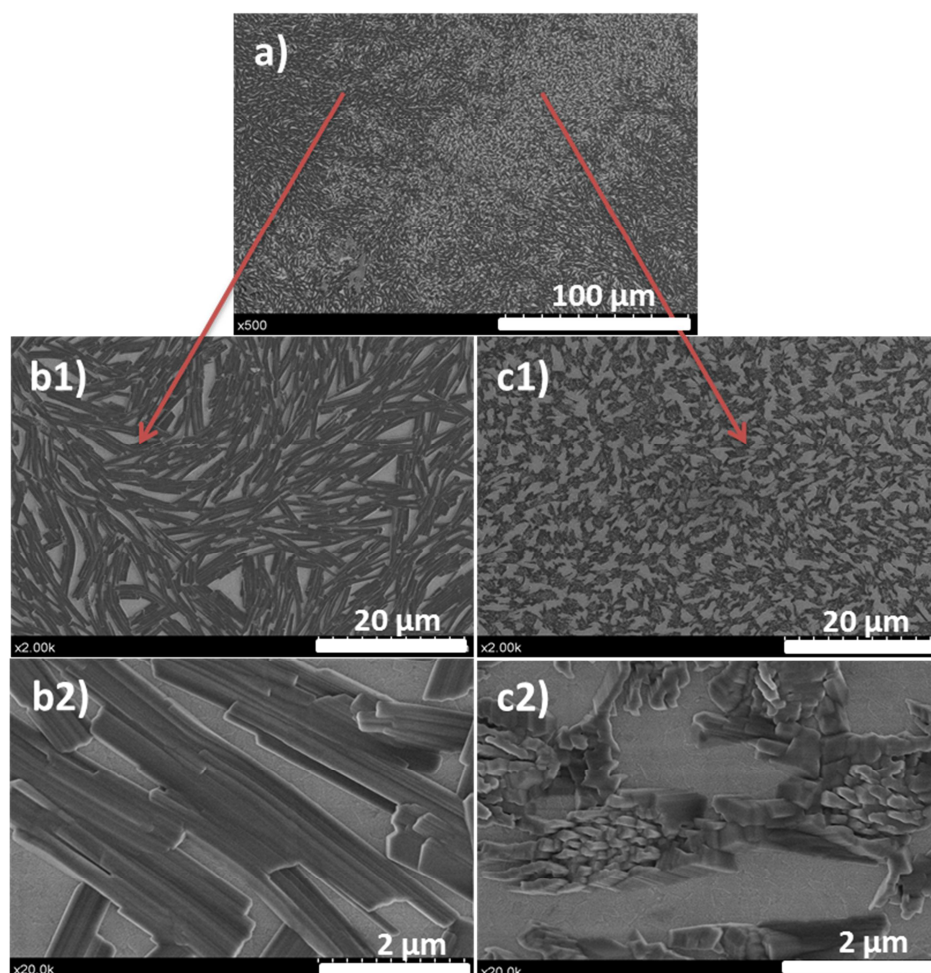


Figura 28. Microfotografías SEM de una película de rubreno de 100 nm de grosor nominal depositada sobre ITO, a 393 K. a) Vista general (x500) y b1) y b2) detalle de zona recubierta con hábito cristalino tipo A y c1) y c2) zona recubierta con hábito cristalino tipo B con ampliaciones de (x2) y (x20) respectivamente.

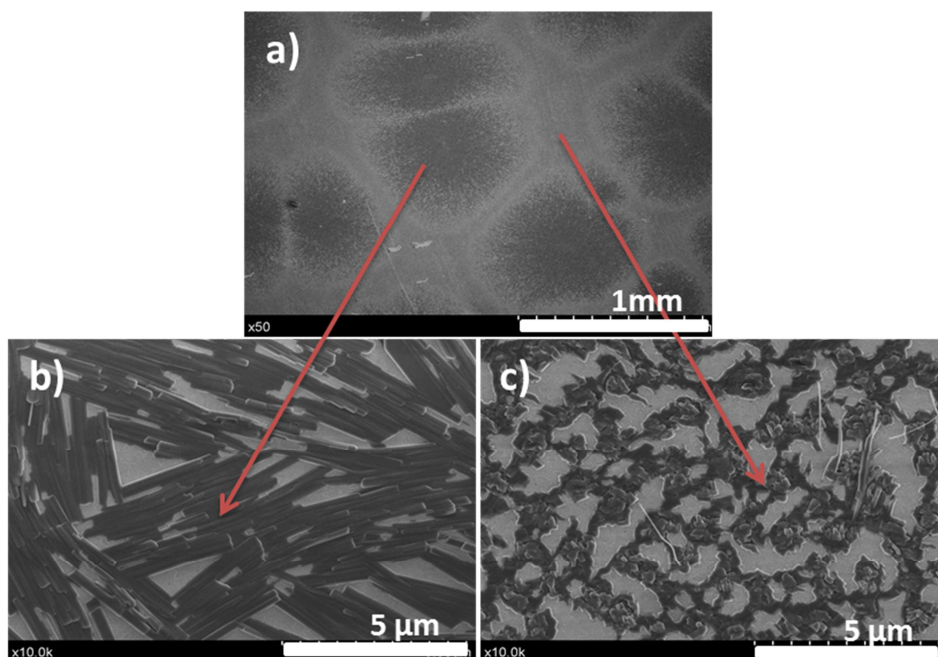


Figura 29. Microfotografías SEM de una película de rubreno de 100 nm de grosor nominal depositada sobre ITO, a 413 K. a) Vista general (x50) y detalle de (b zona recubierta con hábito cristalino tipo A y c) zona recubierta con hábito cristalino tipo B.

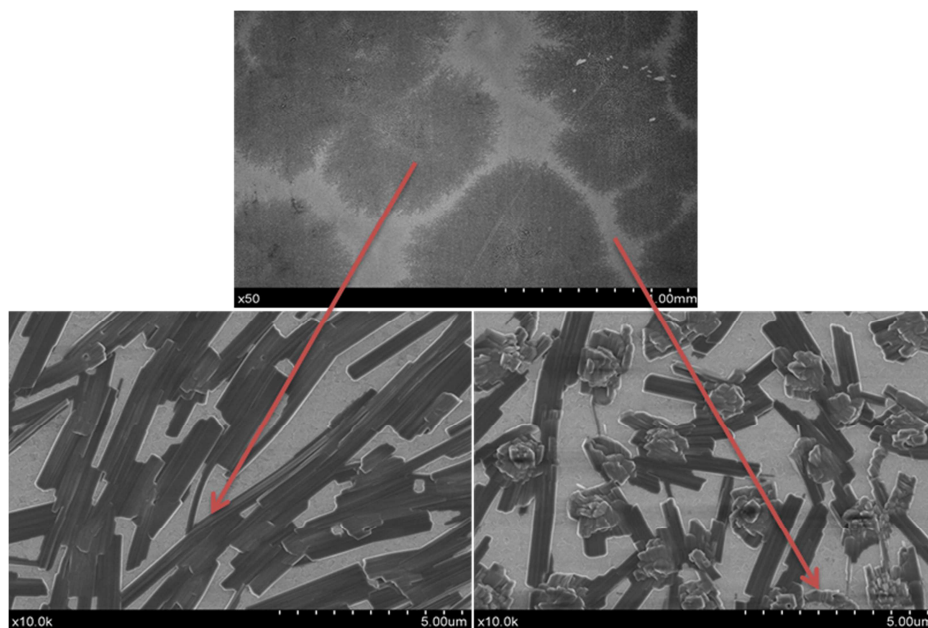


Figura 30. Microfotografías SEM de una película de rubreno de 100 nm de grosor nominal depositada sobre ITO, a 423 K. a) Vista general (x50) y detalle de (b zona recubierta con hábito cristalino tipo A y c) zona recubierta con hábito cristalino tipo B

La superficie relativa ocupada por cada uno de los dominios va cambiando: si a 373K ambos ocupaban áreas aproximadamente equivalentes, a 393 K el dominio A ya es claramente predominante, y a 413 y 423 K es muy mayoritario. A 423K, la temperatura más alta de las ensayadas, sobre la zona de dominio minoritaria B comienzan a observarse cristales alargados semejantes a los característicos del dominio A, lo que sugiere que es este hábito cristalino (o fase cristalina) el más estable termodinámicamente. Por añadidura, cuando una película fabricada a 393K, en la que coexisten los dos dominios microestructurales descritos, es calentada en vacío a esa misma temperatura durante varias horas, se produce el crecimiento del dominio A a partir del B, tal y como prueban las microfotografías de la Fig.31.

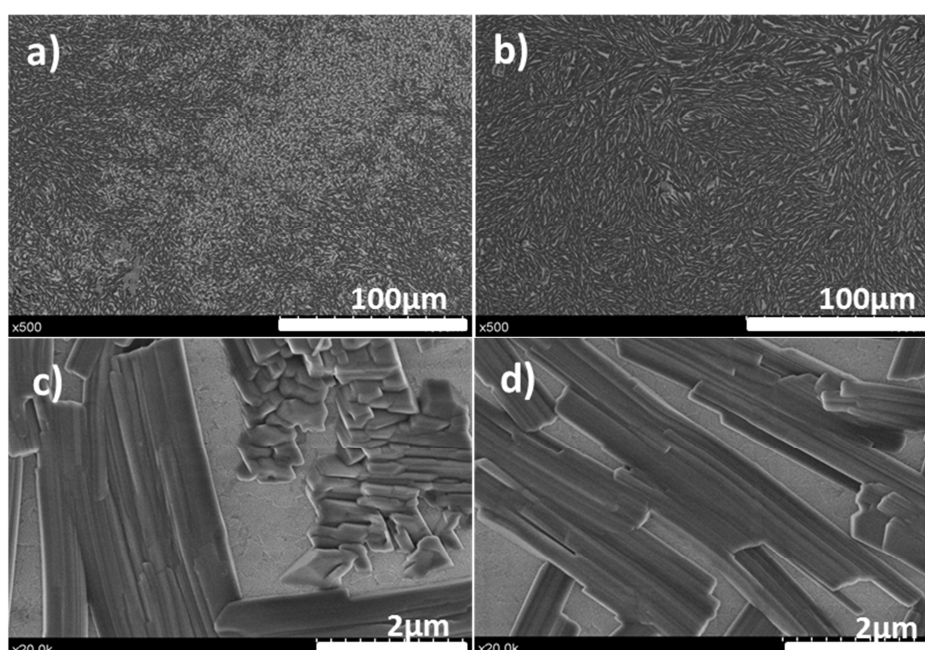


Figura 31. Microfotografías SEM de una película de rubreno de 100 nm de grosor nominal depositada sobre ITO, a 393 K. a) y c) Tras su preparación; b) y d) Misma muestra anterior, tras calentamiento en alto vacío ($P < 10^{-6}$ mbar) durante 4 horas.

Tal y como se hizo con las películas crecidas sobre SiO_2 , estas de aquí han sido examinadas por espectroscopía visible ultravioleta. Hay que señalar que debido a que el ITO del sustrato tiene naturaleza semiconductor, la zona ultravioleta de los espectros queda completamente oculta por la absorción interbanda de éste, situada a 4.09 eV. Sin embargo, la zona del visible queda perfectamente accesible al análisis, pues el ITO es plenamente transparente en dicho rango. En la Fig.32 se han reproducido los espectros deconvolucionados de varias de estas películas preparadas a temperaturas crecientes entre 293K y 433K.

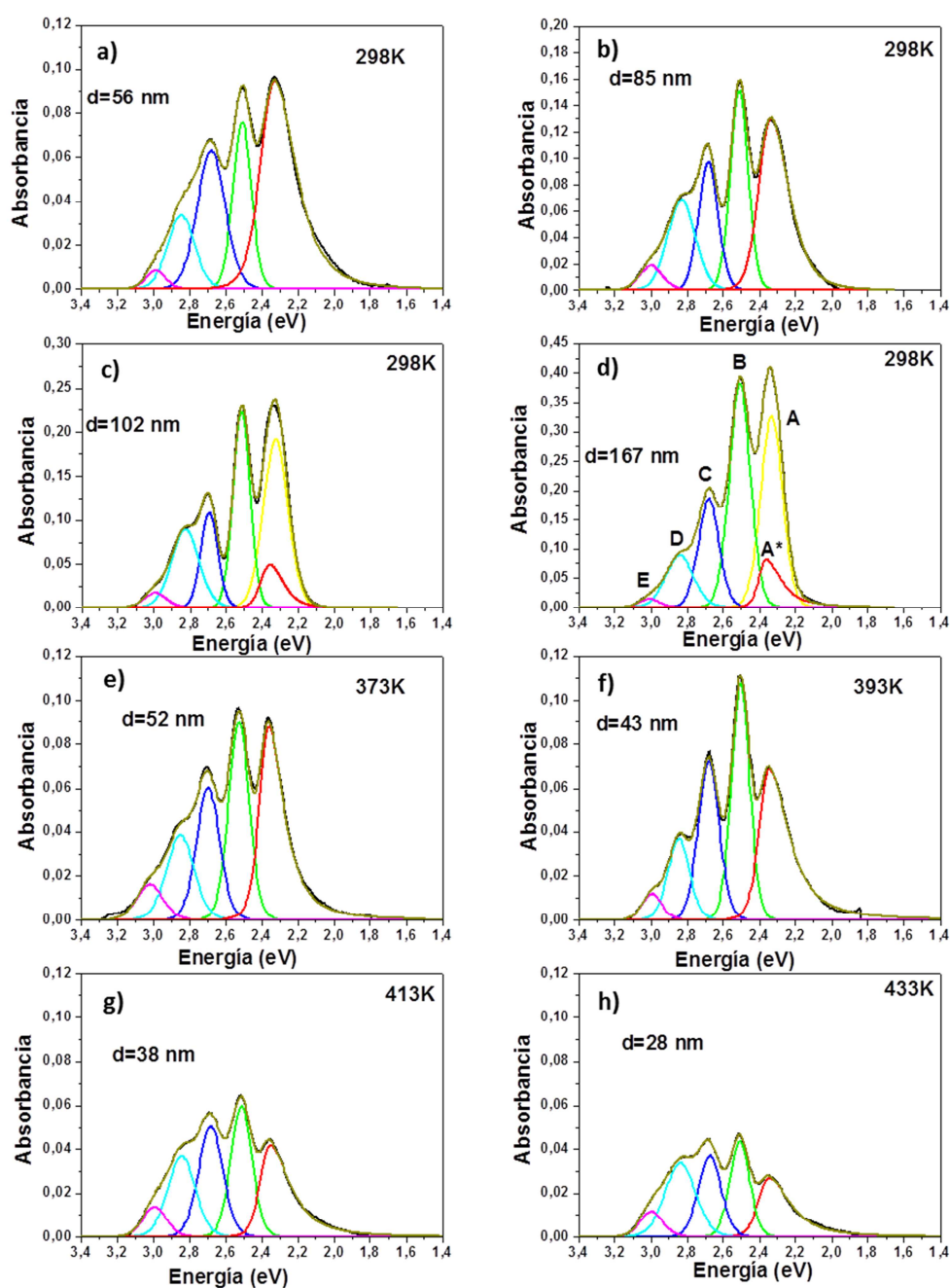


Figura 32. Espectros de Absorbancia Visible (deconvolucionados) de películas de rubreno depositadas sobre ITO, a temperaturas de sustrato crecientes. Subfiguras a), b), c) y d) , depositadas a 298 K; e) a 373 K; f) a 393 K; g) a 413 K y h) a 433 K.

Los espectros de las subfiguras 32 a, c, d, e y f, corresponden a películas fabricadas pretendiendo depositar 100 nm de rubreno, mientras que la película de la subfigura 32 b se pretendió que tuviera 300 nm. Como puede observarse, los grosores deducidos a partir del área de las señales de la región visibles, incluidos en cada una de

las subfiguras, se apartan de forma muy considerable de los objetivos de espesor perseguidos. Como ya se indicó para el caso de las películas crecidas sobre SiO_2 a temperaturas superiores a la ambiente, este hecho se debe a la falta de adsorción del rubreno sobre la superficie del ITO y a su previsible reevaporación al aumentar la temperatura del sustrato. La singularidad aquí es que esa dificultad para la condensación está presente incluso en el caso de las preparaciones llevadas a cabo a temperatura ambiente. Así, las dos películas fabricadas a 293 K, cuyos espectros se recogen en las subfiguras 32a y b, tienen espesores de tan solo 58nm y 167 nm, cuando sobre la balanza de cuarzo se depositaron 100 nm y 300 nm respectivamente. Por su parte, las preparaciones llevadas a cabo entre 373 K y 433 K tienen espesores que van decreciendo con la temperatura desde 52 nm hasta 28 nm.

Además de por su menor intensidad, los espectros sobre ITO se caracterizan por tener una forma peculiar, que se aparta de lo esperado para películas de rubreno amorfas o policristalinas orientadas al azar (ver la Introducción a este Capítulo). Sobre este sustrato y para películas de menos de 100 nm, la que sería la primera banda de la serie vibrónica es muy asimétrica por la zona de baja energía, y de menor altura de lo que le correspondería. Esta singularidad se hace más evidente cuanto más delgado es el depósito, y se observa a todas las temperaturas de condensación. En un primer momento, tratamos sin éxito de deconvolucionar los espectros introduciendo en la zona de baja energía varias bandas simétricas (hasta tres), pero la anchura y posición de las mismas resultaba incontrolable, con lo que la comparación entre los ajustes de los distintos espectros de la serie resultó imposible. En un segundo intento, optamos por la opción aquí representada, consistente en utilizar para la simulación de la region de baja energía una banda asimétrica adicional A^* . Su forma, mas gaussiana por la zona de baja energía que por la de alta energía, se ha mantenido constante para todos los ajustes realizados.

Los resultados de estos ajustes se recogen, además de en la propia Fig. 32, en los datos de la Tabla 8. En cuanto a las posiciones en energía adoptadas por las distintas componentes, cabe decir que las señales A, B, C, D y E se sitúan, con ligeras diferencias, en el entorno de valores hallados previamente para depósitos de rubreno sobre sílice. Por su parte, la banda asimétrica A^* aparece a una energía que es ligeramente superior a la observada para la banda A de rubreno sobre ITO representados en la Fig.32. Se incluyen también la razón de intensidad entre bandas $(A+A^*)/B$.

Tabla 8. Posición energética (E), intensidad relativa (I) y anchura a la altura media (fwhm) de cada una de las bandas empleadas en el ajuste de los espectros visibles de rubreno sobre ITO representados en la Fig.3.2. Se incluyen también las razones de intensidad entre bandas $(A+A^*)/B$. Ver detalles en el texto.

Rubreno /ITO (a temperaturas de sustrato crecientes)																			
Temperatura Del sustrato (K) y espesor final (nm)	Banda A			Banda A*			Banda B			Banda C			Banda D			Banda E			(A+A*)/B
	E(eV)	I (%)	Fwhm (eV)	E(eV)	I (%)	Fwhm (eV)	E(eV)	I (%)	Fwhm (eV)	E(eV)	I (%)	Fwhm (eV)	E(eV)	I (%)	Fwhm (eV)	E(eV)	I (%)	Fwhm (eV)	
298K,56nm	0,0	0,0	0,0	2,33	46,58	0,18	2,51	17,50	0,12	2,68	22,24	0,18	2,84	11,48	0,18	2,99	2,20	0,13	2,66
298K,85nm	0,0	0,0	0,0	2,34	37,57	0,16	2,51	24,18	0,11	2,68	17,10	0,13	2,83	17,17	0,18	3,00	3,97	0,15	1,55
298K,102nm	2,33	32,87	0,16	2,36	8,29	0,12	2,51	26,14	0,11	2,69	12,80	0,12	2,83	17,13	0,18	3,00	2,77	0,14	1,57
298K,167nm	2,33	35,74	0,15	2,354	4,48	0,15	2,51	31,19	0,13	2,68	17,12	0,14	2,84	10,25	0,18	3,00	1,23	0,13	1,30
373K,52nm	0,0	0,0	0,0	2,36	34,37	0,12	2,53	25,5	0,13	2,69	19,24	0,15	2,85	14,70	0,18	2,99	5,38	0,17	1,34
393K,43nm	0,0	0,0	0,0	2,35	33,02	0,12	2,50	28,99	0,11	2,68	22,07	0,13	2,84	11,67	0,14	2,99	3,41	0,14	1,13
413K,38nm	0,0	0,0	0,0	2,35	27,37	0,13	2,51	23,93	0,14	2,68	23,28	0,16	2,84	19,24	0,18	2,99	6,18	0,15	1,14
433K,28nm	0,0	0,0	0,0	2,35	24,62	0,14	2,50	21,55	0,13	2,67	21,11	0,14	2,83	26,0	0,2	2,99	6,72	0,15	1,14

Respecto de su intensidad, merecen señalarse tres detalles. El primero, es que la banda asimétrica A^* permite simular por si sola la región espectral comprendida entre 2 y 2.4 eV en el caso de las películas crecidas a $T > 373\text{K}$ y en las dos muestras de menor grosor de entre las preparadas a temperatura ambiente, como puede verse en la Fig.32. Solamente cuando el grosor de esta últimas es de 85 nm o superior, es necesario introducir en el ajuste la banda simétrica habitual, y para 102 nm de grosor esta componente simétrica se convierte ya en mayoritaria. En suma, sobre ITO y a temperatura ambiente de condensación, se produce un cambio muy significativo y radical en las características espectrales en la zona comprendida entre 2 y 2.4 eV, cuando el grosor de la película aumenta de 85 a 102 nm: la primera banda de la serie pasa bruscamente del patrón asimétrico singular, al patrón simétrico comunmente observado en películas sobre SiO_2 .

Un segundo aspecto a destacar de los espectros anteriores, es que las componentes C, D y E, aumentan en intensidad relativa respecto de las bandas B, A y A^* al aumentar la temperatura de crecimiento (o disminuir el grosor de la película). Por último, la relación de intensidades entre la suma de las bandas A y A^* frente a la de la banda B, experimenta variaciones significativas, tanto con el grosor (a temperatura ambiente), como con la temperatura de deposición. Así, a temperatura ambiente, esta relación comienza siendo anormalmente elevada en las películas mas delgadas preparadas (2.... para 52 nm), y va disminuyendo paulatinamente a medida que aumenta el grosor, hasta acercarse al valor de 1.1 encontrado en los depósitos sobre sílice. Por su parte, en la serie de muestras crecidas a temperaturas superiores, esta razón se mantiene siempre en torno a 1.3, cualquiera que sea la temperatura o grosor.

Los resultados espectrales anteriores admiten varias interpretaciones. En una primera aproximación, se podría pensar que todo es el resultado de la aparición de nuevos niveles electrónicos en la molécula de rubreno, fruto de su interacción con la superficie del ITO. Esta interacción se circunscribiría a las primeras monocapas de moléculas. Efectivamente, en un trabajo previo[43], llevado a cabo con películas ultradelgadas (de menos de 12 nm) depositadas a temperatura ambiente sobre monocristales de $\text{Au}(111)$, se han observado estos niveles de energía adicionales, mediante absorción de rayos X de alta resolución, cuyo origen se adscribe a un cambio en la geometría de torsión de la molécula de rubreno. Concretamente, según estos

autores, la interacción con la superficie del Au(111) modifica el ángulo de torsión del esqueleto de tetraceno desde 42° (fase gas y líquida), a 38° (adsorbida sobre el metal). Esta hipótesis explicaría que el porcentaje de moléculas anormalmente torsionadas se mantendría siempre muy bajo y que su presencia se reflejase exclusivamente en los espectros de absorción visible de las películas más delgadas. Es más, se podría aludir incluso que sobre la superficie del ITO policristalino, la situación estaría menos definida que para el caso de la adsorción sobre Au(111), dada la diversidad de especies susceptibles de interaccionar con la molécula de rubreno (In^{+3} , Sn^{+4} , O^{-2} , OH^- , etc.). Ya no se trataría de la aparición de un nuevo estado energético, consecuencia de un ángulo de torsión molecular particular, sino de todo un conjunto continuo de estados, fruto de un continuo de ángulos de torsión, que irían desde 42° hasta 0° . Y de ahí podría surgir la asimetría característica de la banda A^* . En este sentido, cambios graduales y continuos como el sugerido han sido recientemente observados en los espectros ópticos de películas de otras moléculas orgánicas emparentadas estructuralmente con el rubreno, (pentaceno, perfluoropentaceno, diindenoperileno, etc.), cuando se depositan sobre sílice con espesores crecientes [44]. Sin embargo, la hipótesis anterior, tanto en su versión simplificada como extendida, no permite explicar dos hechos experimentales clave: la alta simetría de las bandas B,C y D, y la relación variable observada en las intensidades entre las bandas $(A+A^*)$ y B. Si bien es obvio que cada nueva conformación molecular puede dar lugar a un nuevo conjunto de niveles electrónicos HOMO y LUMO, su presencia debe traducirse espectralmente en la aparición de una nueva serie vibrónica completa. La presencia de una conjunto de conformaciones daría lugar a un conjunto de series vibrónicas, desplazadas energéticamente entre si, lo que se traduciría en un espectro visible con todas sus bandas más anchas y más asimétricas. Y la razón $(A+A^*)/B$ debería mantenerse aproximadamente constante.

Esta primera interpretación tampoco permite explicar por qué las películas sobre ITO son más cristalinas que las obtenidas sobre SiO_2 preparadas en las mismas condiciones. Si la interacción de las moléculas de rubreno con el ITO supusiese estabilizar su conformación retorcida frente a la plana, se vería dificultada su posterior cristalización. Y en comparación con lo que ocurre sobre sílice, la cristalización está aquí favorecida.

Sin descartar totalmente la hipótesis anterior, existe una segunda interpretación a los resultados experimentales que permite explicar todos los detalles espectrales

referidos, cualitativamente al menos. Esta es que, fruto de la interacción con el sustrato de ITO, se está produciendo una cristalización dirigida del rubreno, que da lugar a microcristales con una orientación preferencial que hace que la relación de intensidades entre las bandas A (A^*) y B se aparte de la propia de materiales amorfos o policristalino orientados al azar. En otras palabras, un número de cristalitos superior a lo que se espera de una orientación al azar estarían orientados frente al haz de luz de modo que el eje molecular activo, M, formaría un ángulo distinto de cero con el vector campo eléctrico de la luz. En estas circunstancias, la primera serie vibrónica, debida a la transición $S_0 \leftrightarrow S_1$ (HOMO-LUMO), que comienza con la banda A, se vería notablemente disminuida de intensidad en relación con la intensidad de la segunda serie vibrónica, correspondiente a la transición $S_0 \leftrightarrow S_2$, cuya banda de menor energía aparece, por casualidad, coincidiendo con la banda B de la primera serie vibrónica (para más detalles, ver el apartado correspondiente al espectro de absorción óptico de cristales de rubreno, en la Introducción de este mismo capítulo).

Un modo inmediato de poner a prueba la hipótesis anterior es examinar el comportamiento espectral de las películas de rubreno sobre ITO mediante excitación con luz polarizada; esto es, verificar si existen variaciones espectrales al modificar el ángulo de incidencia y explicarlas. En este sentido, conviene recordar que la totalidad de los espectros presentados hasta ahora han sido obtenidos con luz no polarizada dirigida perpendicular a la superficie del sustrato. Antes de presentar el resultado de este estudio, conviene previamente prestar atención al contenido de la Fig. 33, donde se representa esquemáticamente una muestra policristalina constituida por cristales ortorrómbicos planos de rubreno, orientados aparentemente al azar sobre la superficie del sustrato, pero en los que realmente el eje cristalino **c** se halla siempre dirigido perpendicularmente a la superficie del sustrato, y los ejes **a** y **b** contenidos en el plano del sustrato. Se ha escogido este modelo de cristalitos porque, de acuerdo con la bibliografía, las películas de rubreno crecidas por PVD suelen dar lugar a cristales ortorrómbicos, donde la cara más desarrollada se corresponde con el plano (001) del cristal. Aquí, esa cara se ha hecho descansar sobre la superficie del sustrato, en consonancia con lo que se observa por microscopía electrónica en estas muestras. Más adelante se verá como el mismo modelo se puede extender a cristalitos de rubreno monoclinicos o triclinicos.

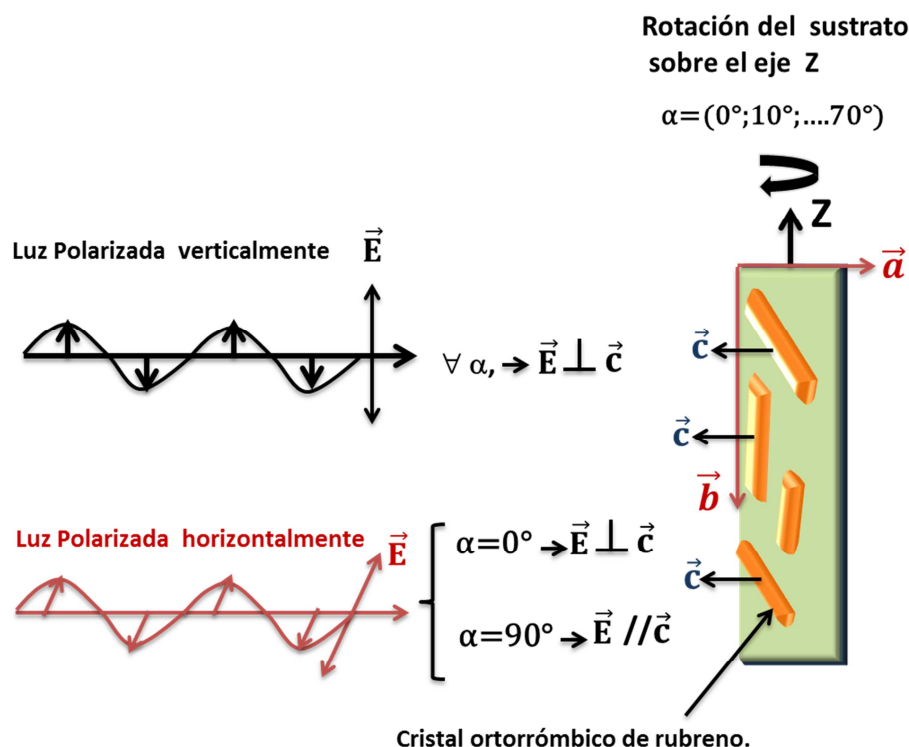


Figura 33. Esquema de una muestra de cristales de rubreno ortorrómbicos orientados al azar, excitada con luz polarizada

Como se indicó en la introducción de este capítulo, y de acuerdo con los estudios fundamentales llevados a cabo con monocristales ortorrómbicos de rubreno [45], cuando una película constituida por la distribución de microcristales con la orientación preferencial de la Fig.33 se examine mediante luz polarizada en el plano horizontal, las características espectrales de forma e intensidad deben depender fuertemente del valor del ángulo de incidencia, α . Concretamente, cuando el ángulo de incidencia sea de 0° (incidencia normal sobre la superficie de la muestra), el vector campo eléctrico, \vec{E} , se orientará perpendicularmente al eje \vec{c} de todos y cada uno de los microcristalitos y de ahí, perpendicular al eje molecular corto M de todas las moléculas de rubreno. Como consecuencia, la transición $S_0 \leftrightarrow S_1$ (HOMO-LUMO) estará prohibida y en el espectro sólo será visible la serie vibrónica de la transición $S_0 \leftrightarrow S_2$, de una intensidad dos órdenes de magnitud inferior a la fundamental. Alternativamente, cuando el ángulo de incidencia sea de 90° (incidencia rasante sobre la superficie de la muestra), el vector campo eléctrico, \vec{E} , será paralelo al eje \vec{c} , por lo que la transición $S_0 \leftrightarrow S_1$ (HOMO-LUMO) estará permitida, y enmascarará por completo a la transición $S_0 \leftrightarrow S_2$.

En otras palabras, en una muestra real, si todos los cristalitos de rubreno fueran ortorrómbicos, y estuvieran todos orientados con el eje c perpendicular al plano del sustrato, obtendríamos a incidencia normal ($\alpha=0^\circ$), un espectro débil donde no aparecería señal en torno a 2.3 eV (banda A). Mientras que bajo incidencia rasante, obtendríamos un espectro mucho más intenso, y la banda situada en torno a 2.3 eV sería la más intensa de todas. Al incrementar el ángulo de incidencia desde 0° en adelante, la intensidad relativa de la banda A, y la intensidad global del espectro, deberían aumentar de forma gradual y monótonamente. Alternativamente, si solo una porción de los cristalitos estuvieran orientados con el eje c perpendicular al plano del sustrato (orientación preferente), el comportamiento espectral sería una combinación del recién descrito y del correspondiente al material amorfo (o policristalino no orientado), con el inconveniente de que bastarían pequeñas cantidades de material amorfo, o policristalino orientado plenamente al azar, para oscurecer en gran medida la aportación del material cristalino orientado.

Hecho este inciso, pasamos ahora a describir el comportamiento espectral de películas de rubreno sobre ITO, excitadas con luz polarizada horizontalmente. Como ejemplo, en la Fig. 34, se recogen los espectros de absorción visible de una misma muestra de rubreno crecida sobre ITO a 393K, de unos 100 nm de grosor nominal, para ángulos de incidencia crecientes desde 0° (incidencia normal a la superficie del sustrato) a 70° (incidencia rasante). La representación se ha hecho a intervalos de 10° y en sentido antihorario. No ha sido posible medir experimentalmente espectros a incidencias superiores a 70° , porque para esos ángulos el área de muestra iluminada por el haz de excitación supera las propias dimensiones de la muestra.

Atendiendo a las curvas experimentales, resultan evidentes las diferencias cuando se comparan espectros situados en la misma línea: los de la columna izquierda frente a los colocados en la columna derecha. Es también indiscutible la evolución gradual de la forma espectral de la zona de baja energía (bandas A y A*), al ir aumentando el ángulo de incidencia. En particular, se observan a simple vista modificaciones en la altura, anchura y simetría de esta primera banda.

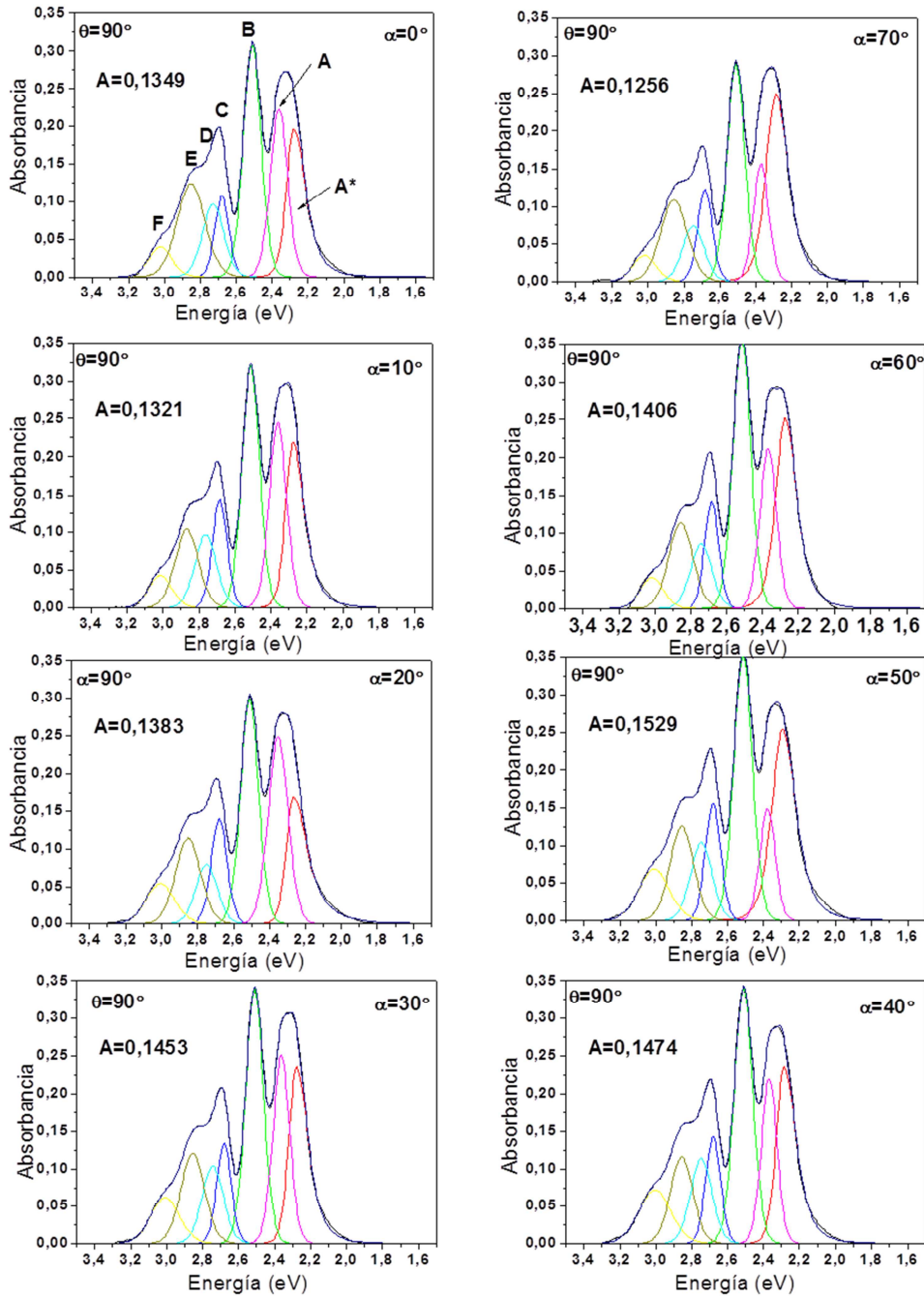


Figura 34. Espectros de absorción Visible (deconvolucionados) de una misma película de rubreno depositada sobre ITO, a 393 K, obtenidos con luz polarizada horizontalmente ($\theta=90^\circ$) e incidencia sobre la superficie de la lámina variable entre $\alpha=0^\circ$ (perpendicular) y $\alpha=70^\circ$ (rasante).

Cuando los espectros se someten a deconvolución, se observa que la señal asimétrica A^* disminuye inicialmente de intensidad, entre 0° y 20° , y luego vuelve a aumentar desde 20° hasta 70° . Es también destacable la estabilidad de la anchura y la

plena simetría de la banda B, la más aguda y mejor definida del conjunto. Los resultados de los ajustes se hallan recogidos en la Tabla 9.

Tabla 9. Variación de intensidad de las bandas A, A* y B de los espectros de absorbancia visible de la Fig. 34, con el ángulo de incidencia de la luz de excitación (polarizada horizontalmente).

I(x)	B(Y)	A(Y)	A*(Y)	S(Y)	R1(Y)
Angulo de Incidencia (grados)	Intensidad banda B (a 2,5 eV)	Intensidad banda A (a 2,36eV)	Intensidad banda A* (a 2,27eV)	Suma A+A*	Razón (A*+A)/B
0	25,53	17,95	19,41	37,36	1,46
10,00	25,40	19,32	20,49	39,81	1,57
20,00	23,63	21,66	18,09	39,75	1,68
30,00	25,21	17,54	20,45	37,99	1,51
40,00	25,93	14,12	21,09	35,21	1,36
50,00	25,89	9,04	26,80	35,84	1,38
60,00	27,36	15,06	25,12	40,18	1,47
70,00	24,48	11,56	29,65	41,21	1,68

En cada subfigura se ha incluido también el área total del espectro. Se aprecia que ésta aumenta ligeramente entre 0° y 50°, para disminuir en los dos últimos espectros también ligeramente. Como quiera que el área iluminada por el haz aumenta con el ángulo de incidencia, el área de los espectros debería también aumentar por esta razón proporcionalmente a $1/\cos(\alpha)$. La variación real máxima experimentada, entre 0° y 50°, es muy inferior a la que supone esta ley del inverso del coseno. Por ejemplo, por esta causa, el área del espectro tomado a 50° debería ser 1.555 veces superior al de 0°, el medido a 60° debería ser el doble, y el del medido a 70° debería ser 2.92 veces superior. Debemos concluir, por tanto, que el área de los espectros (coeficiente de absorción de la película de rubreno) disminuye realmente cuando aumenta el ángulo de incidencia, en contra de lo que predice el modelo de cristalitos ortorrómbicos orientados.

Cabe preguntarse ahora qué ocurriría, desde el punto de vista de la dependencia espectral frente al ángulo de incidencia, si los cristalitos del esquema de la Fig. 33 tuvieran una estructura cristalina distinta de la ortorrómbica, esto es, si fueran monoclinicos o triclinicos, y que su hábito siguiera siendo el de plaquetas planas. En

este sentido, Huang y col.[46] han preparado por precipitación cristallitos monoclinicos y triclinicos de rubreno. En ambas ocasiones, los hábitos de dichos cristales son muy aplanados: adoptan forma de plaquetas rómbicas y hexagonales en el caso de los monoclinicos y forma de cinta alargada en el caso de los triclinicos. En el caso monoclinico, y como se esquematiza en la Fig.35, la superficie más desarrollada se corresponde con la del plano (100), mientras que en el triclinico se corresponde con la del plano (001) y la arista más larga es paralela al eje a.

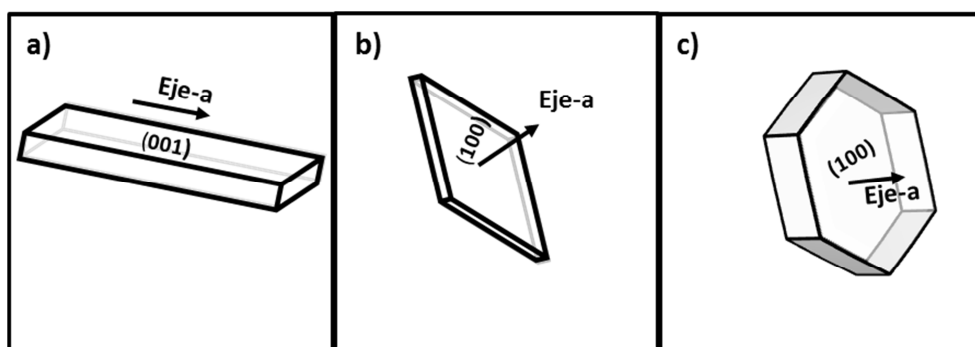


Figura 35. Hábitos cristalinos de diversos monocristales de rubreno, obtenidos por cristalización desde soluciones líquidas: a) cintas alargadas, con estructura triclinica; b) y c) prismas rómbicos y hexagonales, con estructura monoclinica.(Lewi Haung.J.Mat.Chem.2010).

Sean monoclinicos o triclinicos, el resultado sería en ambos casos un conjunto de cristallitos aplanados orientados aleatoriamente en la superficie del sustrato, con sus aristas cortas (eje **a** en el caso de los monoclinicos o eje **c** en el de los triclinicos) formando un ángulo con la superficie que ya no sería siempre de 90° , sino que dependería de la orientación de cada cristallito particular y de su estructura cristalina. En el caso de los cristales monoclinicos, este ángulo es de 90.98° , por lo que estaríamos ante una situación muy próxima a la descrita para los cristales ortorrómbicos. Pero si los cristallitos fueran cintas triclinicas, el resultado sería muy diferente, pues el eje **c** de cada cristallito triclinico descansaría en alguna de las infinitas rectas que forma un ángulo de 16.33° con la perpendicular al plano del sustrato. En estas últimas condiciones cabe prever que, al realizar el estudio con luz polarizada horizontalmente, y para un ángulo de incidencia que habría que concretar, el aumento o disminución del ángulo de incidencia de la luz en varias decenas de grados no provoque modificación espectral alguna, ni de forma ni de intensidad de señales, por cuanto lo que pudiera aportar o

detraer un determinado cristalito, se vería compensado con lo que detrajese o aportase un cristalito orientado simétricamente al primero. Es decir, en un hipotético barrido angular entre 0° y 90° de incidencia, encontraríamos un intervalo, que podría ser de 2×16.33 grados, donde no se producirían variaciones espectrales, y fuera del mismo las variaciones podrían ser más suaves y de signo contrario a las previstas para el caso ortorrómbico. Y esto último es así porque no hemos concretado dónde estaría situado el centro de este intervalo, ni tampoco cuanto es su valor exacto. La razón de ello es que resulta necesario conocer cuál es el ángulo formado por el eje **c** del cristal triclínico y el eje **M** molecular, que en este caso distan mucho de ser paralelos. En este sentido, baste saber que, de acuerdo con los datos cristalográficos disponibles, el esqueleto de tetraceno de la molécula descansa en un plano que es aproximadamente paralelo al plano cristalográfico (-7,-11,14).

Un experimento adicional que permite arrojar un poco de luz sobre el problema planteado es el descrito en la Fig. 36, donde se representan los espectros de absorción visibles de una película de rubreno preparada a 393K, antes y después de su recocido en atmósfera inerte a esa misma temperatura durante 4 horas. Como se señaló cuando se presentaron las fotos de microscopía electrónica de esta muestra, en la Fig.31, el tratamiento de recocido provoca el crecimiento de los nanocristales con forma de cintas largas, a costa de los cristalitos más pequeños. Las consecuencias de este cambio microestructural sobre el espectro de absorción es doble: una sensible disminución de la intensidad relativa de la banda de menor energía, y una disminución generalizada de intensidad.

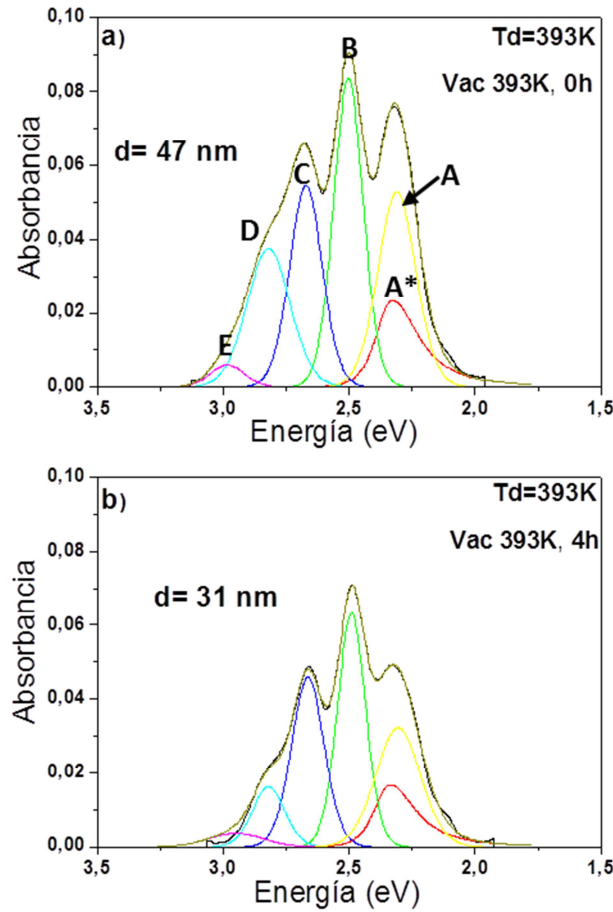


Figura 36. Espectros de Absorbancia Visible (deconvolucionados) de una película de rubreno sobre ITO depositada a 393 K (cuya microestructura se presentó en la Fig. 31): a) original y b) tras calentamiento en alto vacío ($P < 10^{-6}$ mbar) durante 4 horas a 393K.

Una vez deconvolucionados los espectros, se observa que en la zona de baja energía ha disminuido más la componente simétrica (banda A) que la asimétrica (banda A*), mientras que la posición, simetría e intensidad relativa de las restantes bandas permanece inalterada. Los parámetros de ajuste se recogen en la Tabla 10.

Tabla 10. Posición energética (E), intensidad relativa (I) y anchura a la altura media (fwhm) de cada una de las bandas empleadas en el ajuste de los espectros representados en la Fig.36.

Rubreno /ITO (depósito a 393K, calcinación a 393K a 4 horas)																		
Tiempo de calcinación (horas)	Banda A			Banda A*			Banda B			Banda C			Banda D			Banda E		
	E(eV)	I (%)	Fwhm (eV)	E(eV)	I (%)	Fwhm (eV)	E(eV)	I (%)	Fwhm (eV)	E(eV)	I (%)	Fwhm (eV)	E(eV)	I (%)	Fwhm (eV)	E(eV)	I (%)	Fwhm (eV)
0	2,31	21,66	0,17	2.33	12,62	0,15	2.50	26,73	0,13	2.67	19,30	0,15	2.82	17,49	0,19	2,98	2,20	0,15
4	2,30	23,02	0,2	2.34	13,04	0,12	2.49	28,49	0,13	2.66	23,95	0,15	2.82	8,33	0,15	2,95	3,17	0,14

La disminución generalizada de intensidad puede deberse, simplemente, a evaporación de parte del depósito, mientras que la disminución proporcionalmente mayor de la banda A podría deberse a un aumento en la proporción de cristales orientados preferencialmente. La resistencia a la desaparición de la banda asimétrica, cuya intensidad equivale al 13 % de la señal total, y la práctica ausencia de cristales con hábito B en las microfotografías de esta muestra, sugieren que las moléculas responsables de dicha banda no se hallan formando cristales, sino quizás adsorbidas sobre la superficie expuesta del ITO y en la interfase entre el ITO y los cristales con forma de cinta, constituyendo una película amorfa. Bastan tan solo 4 nm de espesor nominal para originar la intensidad experimental de la banda A*.

En su conjunto, los datos espectrales y microscópicos expuestos son acordes con un modelo microestructural en el cual coexistiesen dos grupos de moléculas de rubreno: el primero, donde las moléculas estarían estrechamente ligadas al sustrato de ITO y tendrían el esqueleto de tetraceno torsionado con diversos ángulos, en el intervalo 42°-0°; el segundo, donde las moléculas estarían formando los grandes microcristales con forma de cinta que se observan microscópicamente, y en los cuales el esqueleto de tetraceno se hallaría plano. El primer grupo de moléculas, serían responsables de la señal asimétrica A*, mientras que las segundas lo serían de la mayor parte de las restantes señales espectrales. Obviamente, la señal A* debe ir acompañada de las siguientes bandas de su serie vibrónica, pero éstas quedarían oscurecidas dada su baja intensidad relativa. En cuanto a la porción cristalina, tanto los datos espectroscópicos (variación espectral con el ángulo de incidencia) como la propia forma en cinta plana, sugieren que se trata de una fase triclinica. A este respecto, se ha intentado en repetidas ocasiones obtener el diagrama de difracción de polvo de estas muestras. El experimento no resulta sencillo, dada la composición de la molécula (exclusivamente átomos de C e H) y la delgadez de las películas (<100nm de grosor real). Para mejorar la sensibilidad, las medidas se han realizado a incidencia rasante del haz de rayos X, y con periodos de acumulación de 12 horas. Los dos mejores diagramas de difracción obtenidos son los que aparecen reproducidos en la Fig. 37, correspondientes a dos películas preparadas a 393 y 403K. También se han incluido en dicha figura los diagramas de barras correspondientes a las fases de rubreno ortorrómbico, monoclinico y triclinico. En el diagrama experimental se localizan unas débiles señales situadas a 12.51, 13.41, 17.57, 20.43 y 27.26° (2 θ), sobre una línea base bastante ruidosa. Estas señales coinciden en

posición con varias de las difracciones más intensas de la fase triclinica ((1,0,-1), (0,1,-1), (1,1,-1), (2,-1,0) y (1,2,-2). Está ausente la difracción (0,0,1), la más intensa de esta fase, lo que estaría conforme con una orientación preferencial de los cristales.

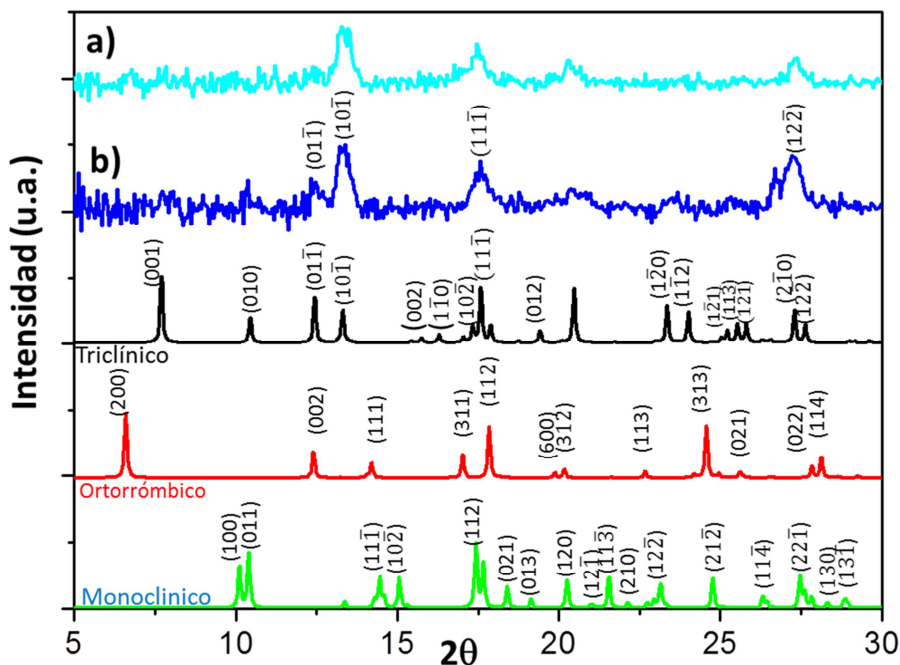


Figura 37. Diagramas de difracción de rayos X de dos películas de rubreno /ITO preparadas a dos temperaturas de sustrato: a) 393 K y b) 403 K. Se incluyen también los diagramas simulados de polvo de policristales de rubreno triclinicos, ortorrómbicos y monoclinicos.

IV.2.3. Efecto de la hidrofiliidad de la superficie del ITO sobre la microestructura.

En un intento por modificar la reactividad de la superficie del ITO, y de ahí la microestructura de los depósitos de rubreno sobre él, se ha sometido a éste a diversos tratamientos previos de activación superficial, que tienen en común que alteran su grado de hidroxilación. Estos tratamientos han sido, por orden de realización, la calcinación a la atmósfera, la derivatización de su superficie mediante el anclaje de un fluorosilano, y la irradiación ultravioleta. En lo que sigue, se van a presentar ordenadamente estos resultados.

Hay que mencionar que todos estos experimentos se han llevado a cabo depositando simultáneamente sobre sustratos tratados y originales, situados en posiciones geométricamente equivalentes respecto de la fuente de vapor de rubreno, y a

la misma temperatura, al objeto de poder hacer comparaciones inequívocas entre ellos. También, que se trataron siempre varias piezas de ITO, de modo que una de ellas se empleó para determinar el ángulo de contacto del agua líquida, y así poder ordenar a los tratamientos según su efecto sobre la hidrofiliidad del material.

IV.2.3.1. Efecto de la calcinación.

Se han sometido diversas piezas de ITO a calcinación a la atmósfera, a temperatura de 393 K y durante 1 hora. Inmediatamente tras este tratamiento se introdujeron los sustratos en la cámara de deposición para, tan pronto como se alcanzó la estabilidad térmica y un vacío mejor de 10^{-5} mbar, depositar sobre ellos películas de rubreno de 100 nm nominales de grosor. El efecto del tratamiento descrito sobre la microestructura de la película de rubreno puede observarse en las microfotografías de las Figs.38c y d. Como comparación, en esta misma Figura, en los paneles a1,a2 y b, se reproducen las microestructuras características de estas películas cuando se depositan sin pretratamiento alguno. Puede apreciarse como la microestructura ha sufrido un drástico cambio. El depósito está formado ahora por una agrupación discontinua y relativamente densa de partículas muy irregulares en forma, de bordes redondeados y formas caprichosas, que recuerdan a poliedros regulares de 4 o más caras. Sus tamaños de arista (si esta fuera recta, que no es realmente el caso) están comprendidos entre 2 y 5 micrones. Unas y otras partículas están separadas por franjas de sustrato libre de depósito, a pesar de que la altura de las mismas es mayor de los 100 nm. Al observarse al máximo aumento disponible, se observa que la superficie de estos agregados es muy rugosa, no cristalina, y que por su centro son más gruesas que por su periferia. Finalmente, se observa con cierta nitidez que de la base de las partículas surgen, de tanto en cuanto, delgadas ramificaciones que se extienden sobre el sustrato, que en algunas ocasiones entran en contacto con las partículas vecinas.

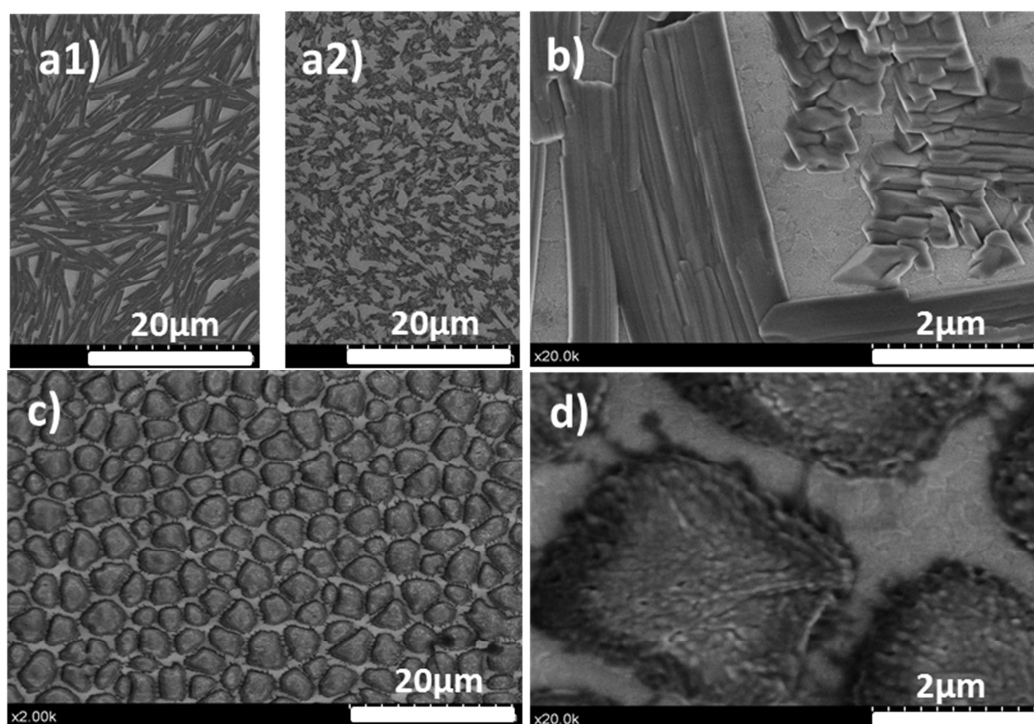


Figura.38. Microfotografías SEM de una película de rubreno de 100 nm de grosor nominal depositada sobre ITO, a 393 K. a) y b) original, dos hábitos cristalinos; c) y d) precalentado al aire a 393 K 1 hora.

Este cambio microestructural tiene sus consecuencias sobre el espectro de absorción visible, como queda patente en la Fig.39b, donde se reproduce un espectro representativo de estas muestras, junto al de una muestra de referencia preparada simultáneamente. En términos generales, es un espectro que reúne todas las características de los descritos hasta ahora para películas sobre ITO. No obstante, tiene alguna peculiaridad que merece ser señalada. La primera, que es un espectro notablemente más intenso de lo habitual. En términos de grosor equivalente de rubreno, sobre el sustrato calcinado se habría depositado material suficiente para constituir una capa continua de 164 nm, casi el triple de lo que se deposita simultáneamente sobre el sustrato de referencia no tratado. Por otro lado, ha sido posible ajustar la banda situada a baja energía, en torno a 2.25 eV, mediante el empleo de una única componente, notablemente asimétrica. El primero de estos dos aspectos probaría que la superficie calcinada es más reactiva frente a la adsorción de las moléculas de rubreno que la no tratada. El segundo, sugiere que una parte mayoritaria de estas moléculas sienten la interacción con los átomos del sustrato, a pesar del elevado grosor equivalente. La ausencia de superficies planas en las partículas observadas microscópicamente está de acuerdo con esta fuerte interacción, que impediría la cristalización acostumbrada del

material. Por otra parte, el ángulo de contacto del agua líquida con esta superficie, medido en un sustrato de referencia, fue de 120° grados, que son 28° más que antes de llevar a cabo el tratamiento (con el ITO original aquí empleado, el agua líquida forma gotitas con un ángulo de contacto de 92°, ver Tabla 11). En otras palabras, la superficie se ha hecho mas hidrofóbica. Cabe suponer, por tanto, que la calcinación al aire ha propiciado la eliminación de una gran parte de los grupos hidroxilo de la superficie del ITO, dejando a los cationes In^{3+} y Sn^{+4} parcialmente insaturados, hábiles para su reacción posterior con las moléculas de rubreno.

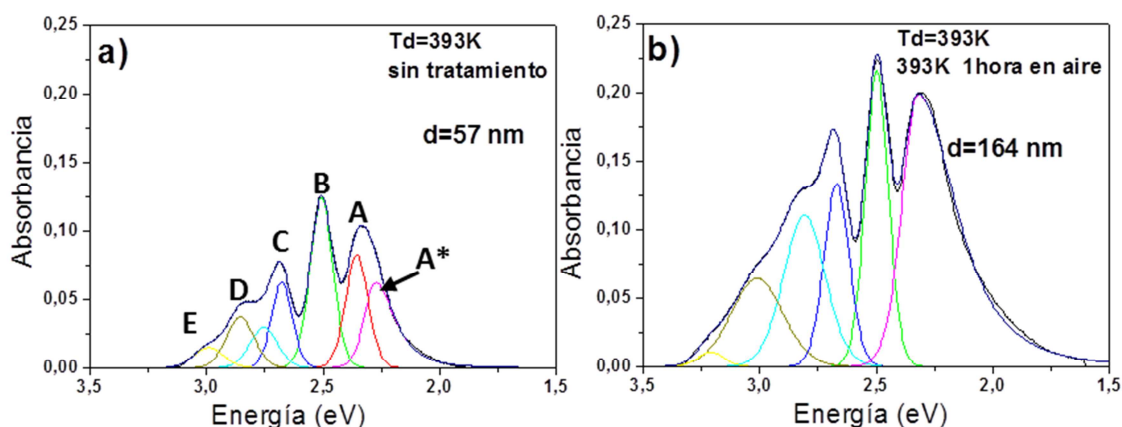


Figura 39. Ajuste de espectros de absorbancia Visible de películas de rubreno depositadas sobre ITO, a 393 K, simultaneamente sobre: a) sin tratamiento; b) calentado al aire a 393 K 1 hora.

IV.2.3.2. Efecto de la derivatización superficial:

Varias piezas de ITO han sido derivatizadas por reacción con 1H,1H,2H,2H-perfluorooctil-trietoxi-silano, (ver detalles experimentales en la sección de Métodos). Los grupos etóxido de esta molécula sufren reacción de hidrólisis con los grupos hidróxilo de la superficie del ITO, quedando el átomo de silicio de la molécula enlazado a la superficie del sólido. El resultado es una superficie cubierta de grupos 1H,1H,2H,2H-perfluorooctil-, que se sabe se comportan como fuertemente hidrofóbicos. De hecho, el ángulo de contacto del agua sobre esta superficie aumenta hasta 129°, desde los 92° iniciales (ver Tabla 11). Y la espectroscopía de XPS confirma que la composición superficial se halla notablemente modificada, como puede comprobarse en las Figs 40 y 41, donde se han reproducido los espectros generales y de zonas de una pieza de ITO antes y después de la derivatización. Ya en el espectro general se observa la aparición, tras la reacción, de las señales de fotoemisión propias

del fluor (F1s, F_{KVV}), y del silicio (Si2p, Si2s), así como nuevas señales en la zona del C1s que se deben a los grupos -CF₂- y -CF₃, lo que demuestra que efectivamente se ha llevado a cabo la reacción química perseguida.

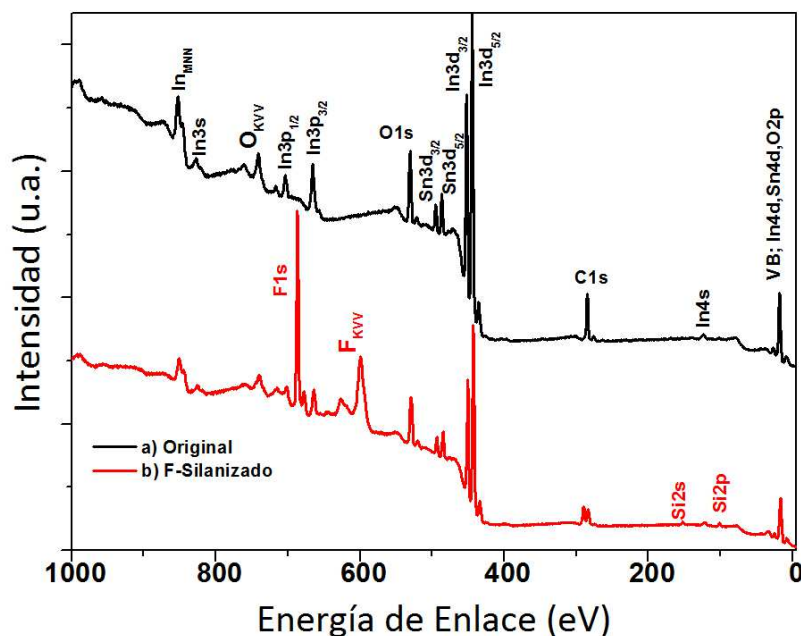


Figura 40. Espectros generales de XPS de : a) ITO original y b) ITO derivatizado con 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctil-trietoxi-silano. Sobre el segundo espectro, solo se han nombrado las señales procedentes del fluoro silano.

Los espectros de zonas, de mayor detalle y resolución, se han normalizado de intensidad al área del In3d para su presentación en la Fig. 41. Tras esta normalización, se puede observar como la señal de In3d ha experimentado un ligero estrechamiento como resultado de la reacción con el silano, lo que se debe interpretar como una mayor homogeneidad química y eléctrica de su entorno. En cuanto a la señal de O1s, ya originalmente asimétrica por la zona de alta energía de enlace, debido a la presencia de especies OH⁻ y CO₃⁼, se hace todavía más asimétrica, con la aparición de un claro hombro en esa zona, que se adscribe a especies de oxígeno enlazadas al Si. Respecto del espectro de C1s, en el aparecen dos nuevas componentes, debidas a los grupos -CF₂- y -CF₃, además de la ya existentes debidas a CH_x y CO₃⁼. Las señales de F1s y Si2p son ambas simétricas.

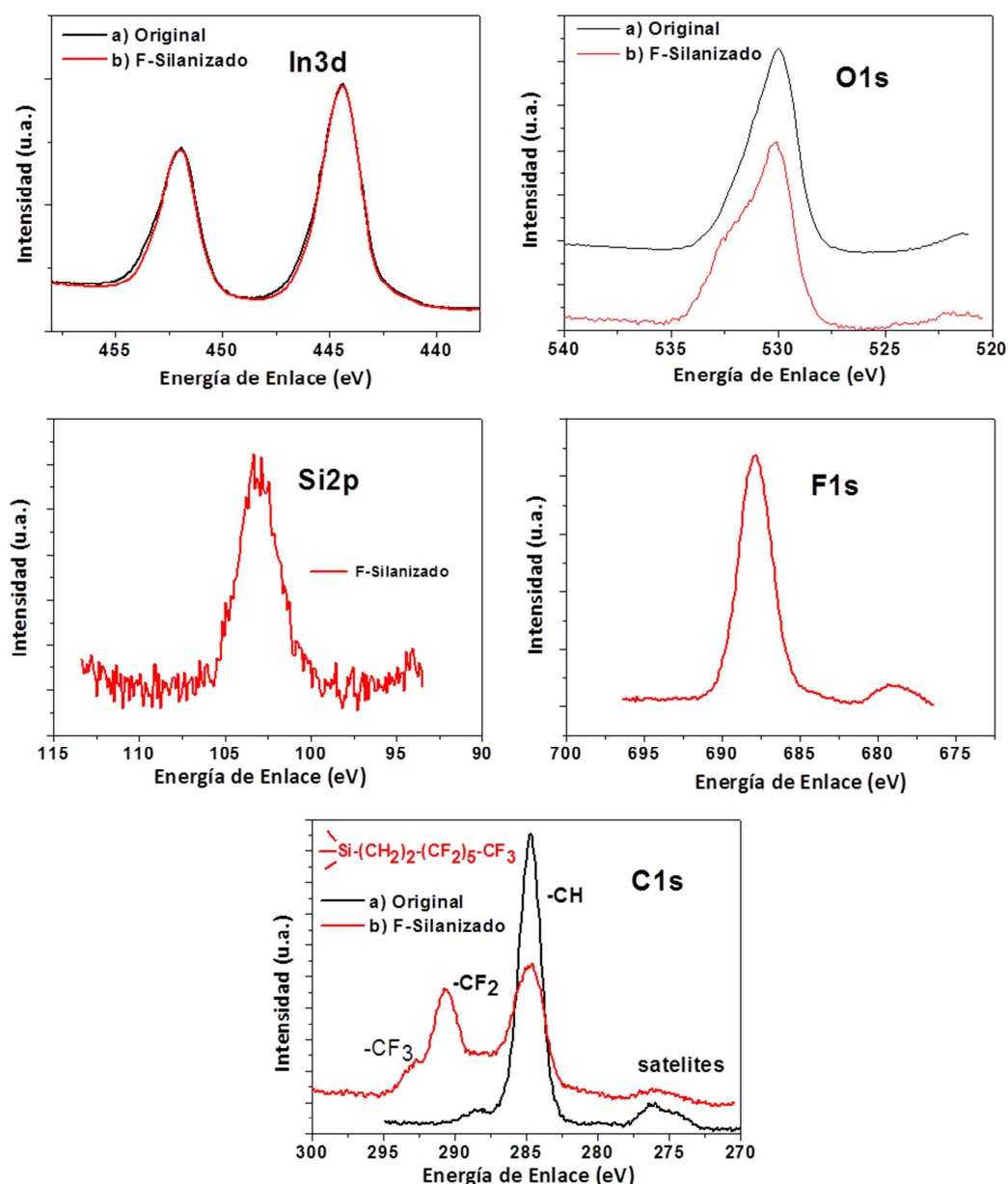


Figura 41. Espectros de zonas del sustrato de ITO original y tras derivatizarlo con 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctil-trietoxi-silano. Regiones de In3d, O1s, Si2p, F1s y C1s.

Sobre este sustrato así derivatizado, junto a una pieza equivalente de ITO original, se depositó una película de rubreno, de espesor nominal perseguido de 100 nm, a una temperatura de 393K, con el fin de ensayar el efecto que la nueva composición química tenía sobre la microestructura del depósito.

En la Fig. 42 se incluyen microfotografías de SEM de esta muestra, a varias ampliaciones. En ella se ven la coexistencia de dos regiones distintas, interpenetradas, que se distinguen entre sí tanto por la luminosidad del fondo del sustrato no cubierto, como por la geometría y textura de las partículas de depósito. Ambas zonas han sido

separadas arbitrariamente en la Fig.42a), a fin de exaltar sus diferencias, mediante una línea blanca. Así, se observa una primera zona, que hemos designado como A, donde el fondo del sustrato es más blanco o brillante a los electrones, y en la que las partículas de depósito tienen su superficie rugosa, pues están constituidas por agregados de pequeños cristalitos alargados y apilados entre si con un cierto grado de paralelismo (Figs. 42b y 42d). Estas partículas se parecen mucho tanto en forma como en tamaño a las observadas en la muestra preparada sobre ITO calcinado a 393K al aire, presentadas en el punto anterior. Junto a esta zona, y sin que haya una frontera absolutamente abrupta, se observa una segunda zona, B, donde el sustrato brilla menos a los electrones (aparece más oscuro) y en la que las partículas de rubreno son completamente planas, pues de ellas han desaparecido los microcristalitos como si de un fundido se tratase (Figs.42c y e). Nótese, no obstante, que su geometría, con ser muy redondeada, no es circular como cabría esperar si viniese determinada por la tensión superficial de un líquido.

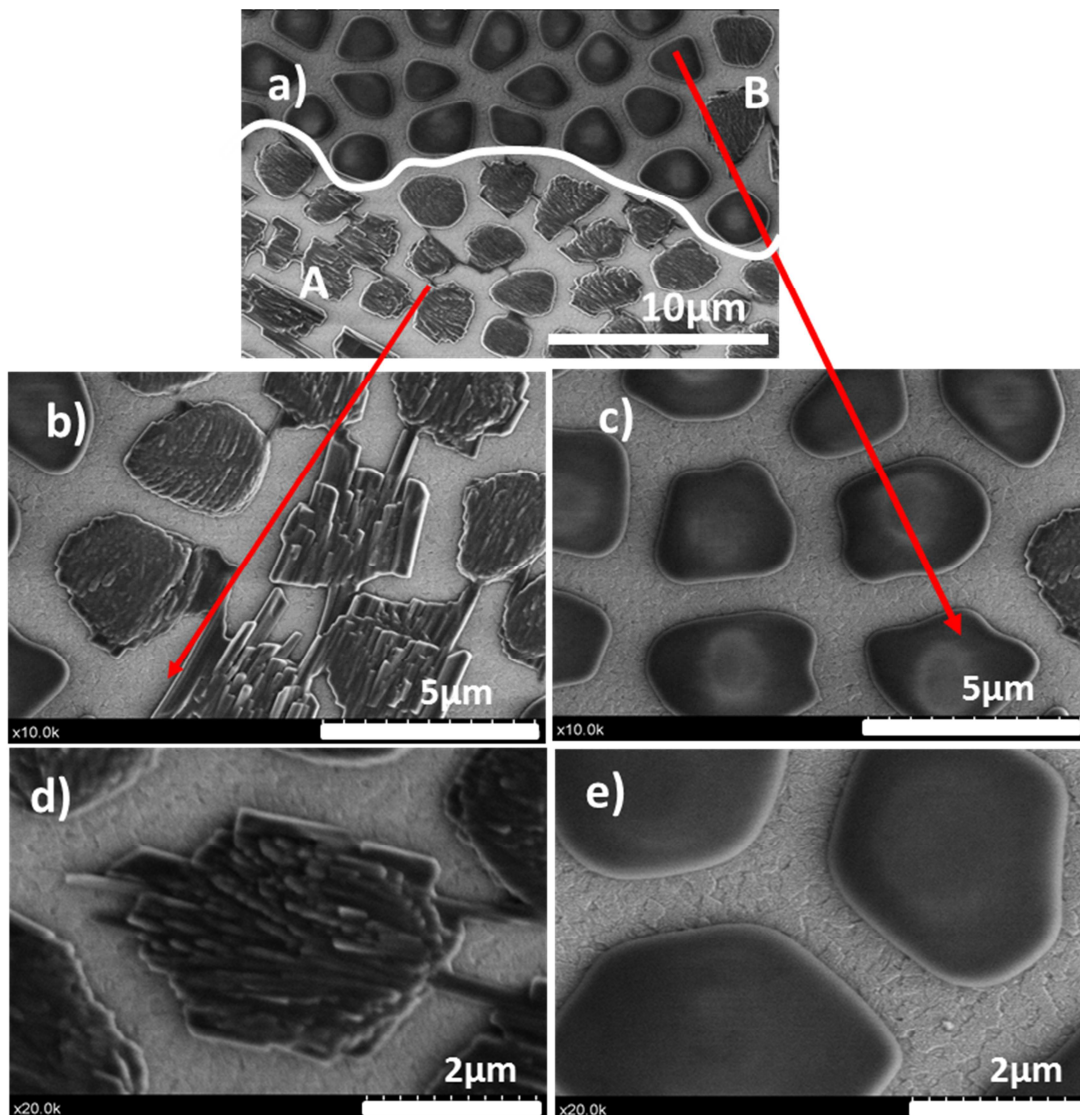


Figura 42. Microfotografías SEM de una película de rubreno de 100 nm de grosor nominal depositada sobre FC-Si-ITO, a 373 K. a) Baja ampliación de una zona donde se aprecian dos regiones adyacentes con hábitos cristalinos distintos A y B; b) y d) Detalle del hábito A; c) y e) Detalle del hábito B.

El espectro de absorción visible de esta muestra se presenta en la Fig.43, junto al de la muestra de referencia preparada simultáneamente sobre ITO no tratado. Su intensidad global es sensiblemente inferior al correspondiente espectro de referencia, lo que indica que ahora la reactividad de la superficie es menor. En cuanto a su forma, esta depende del tamaño del haz de excitación. Para ilustrar este fenómeno, en la parte derecha de la Fig.43 se han reproducido dos espectros tomados con haces circulares de radios de 1 mm, sobre el centro de la muestra (inferior) o 2 mm hacia un borde de la misma (superior). Este resultado sugiere que las fases A y B observadas

microscópicamente en estas películas tienen distinto comportamiento óptico y la forma espectral medida experimentalmente depende de la porción de cada una de ellas que es examinada. Más concretamente, la microestructura de la fase A podría ser la dominante en el espectro superior derecha de la Fig.43, por la semejanza de los agregados de rubreno con los observados en la muestra preparada sobre ITO calcinado. Por su parte, los agregados de la fase B, que asemejan a una fase parcialmente fundida, cabe esperar que se comporten como un amorfo orientado al azar, y podrían ser la fracción dominante en el espectro de la parte inferior derecha de la Fig.43. En cualquier caso, hemos intentado infructuosamente profundizar en el conocimiento de estas dos contribuciones, mediante el registro estudio espectral con luz planopolarizada, en función del ángulo de incidencia sobre la muestra. Las diferencias entre espectros no han sido reproducibles, previsiblemente por falta de resolución lateral al respecto de la porción de muestra que es examinada.

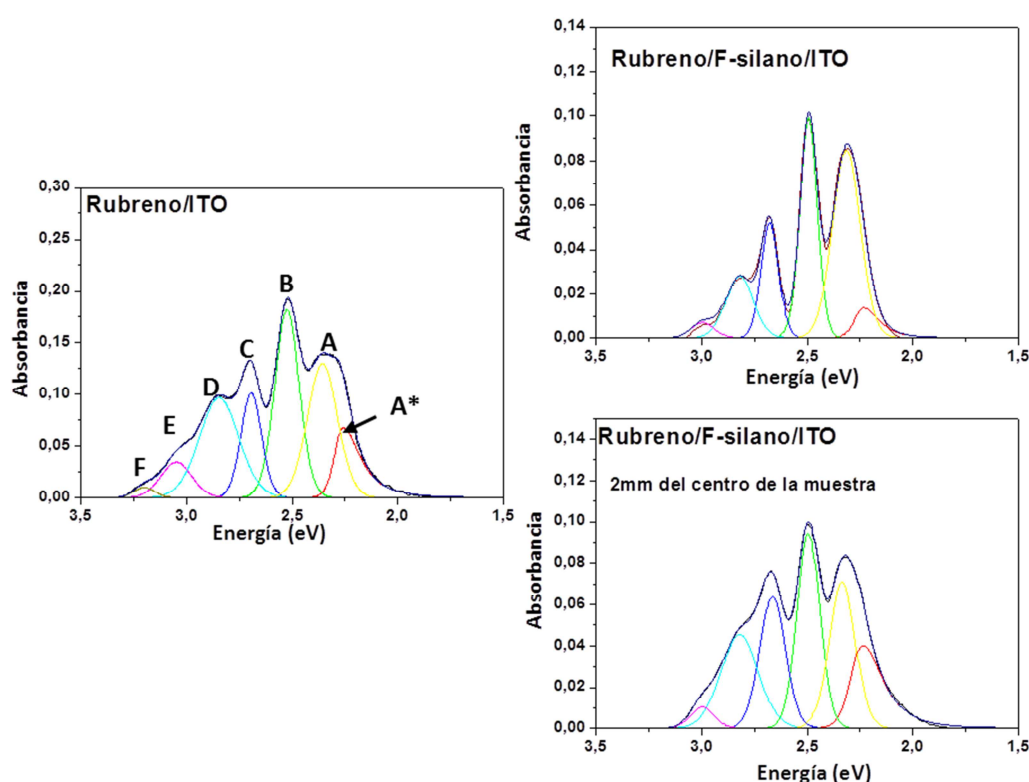


Figura 43. Espectros de absorbancia Visible (deconvolucionados) de dos películas de rubreno depositadas simultáneamente sobre dos piezas de ITO, a 373 K. Izquierda: sin tratamiento previo; Derecha: tras derivatizar con 1H,1H,2H,2H-perfluorooctil-trietoxi-silano. Derecha inferior: sobre el centro de la muestra. Derecha superior: a 2 mm de separación desde el centro.

IV.2.3.3. Efecto de la irradiación previa con luz ultravioleta:

Es bien conocido que la superficie del ITO, al igual que la de otros óxidos semiconductores como el TiO_2 , el Ta_2O_5 , etc., experimentan notables cambios de afinidad para el agua cuando son irradiados con luz ultravioleta[47]–[53]. Concretamente, estos óxidos, tras su almacenamiento durante varios meses a la atmósfera y en oscuridad, presentan un comportamiento débilmente hidrofóbico (ángulos de contacto frente al agua de más de 90°), mientras que su irradiación con luz ultravioleta y al aire transforma su superficie en superhidrofóbica (ángulos de contacto cercanos a 0°) al cabo de uno pocos minutos de iluminación. Este cambio de reactividad superficial se ha asociado a la formación de radicales, a un aumento en la concentración de grupos hidroxilo o a la eliminación por oxidación de los restos orgánicos contaminantes.

Aprovechando esta circunstancia, se han realizado varios experimentos tendentes a modificar la microestructura de los depósitos de rubreno mediante la irradiación previa del sustrato de ITO con luz ultravioleta. La metodología empleada está descrita en el apartado de Métodos de este mismo capítulo. La muestra, tras ser irradiada al aire durante 1 hora, se introdujo en el reactor de deposición y se llevó a cabo esta en cuanto el vacío y la estabilización térmica del sustrato (393K) lo permitió (aproximadamente, 1 hora después de finalizar la irradiación). A diferencia de ocasiones anteriores, en que se dispuso en el portamuestras un segundo sustrato de ITO, no tratado, a fin de que sirviera de referencia, en este experimento lo que se ha hecho es ocultar una porción del sustrato a la luz ultravioleta mediante el empleo de una máscara opaca (una cuchilla de metal) de modo que, en la misma pieza se dispone de una zona irradiada y otra no irradiada. Como en ocasiones precedentes, se evaporó rubreno suficiente como para constituir una película continua de 100 nm de grosor.

Al ser observadas tras su preparación, ambas regiones son claramente discernibles a simple vista: rojiza la zona no irradiada y débilmente rosa la zona irradiada. Al ser examinadas con el microscopio electrónico de barrido, ambas regiones se distinguen entre sí con gran nitidez incluso a muy bajos aumentos ($\times 30$), tal y como demuestra la microfotografía superior de la Fig.44a) correspondiente a la zona de frontera. Se infiere, a juzgar por la diferencia de brillo al haz de electrones, que o bien las propiedades eléctricas de ambas zonas son bien distintas, (más conductora la zona irradiada), o lo son las cantidades de depósito, (mayor contenido en rubreno en la zona no irradiada). Al aumentar el grado de ampliación, y tal y como muestran las

microfotografías c) y d) de la Fig.44, en la zona irradiada el depósito está constituido por partículas esferoidales, con distribución de tamaños comprendidos entre 0.6 y 0.8 micras de diámetro, distribuidas uniformemente por la superficie del sustrato. Frente a ellas, en la zona del sustrato que no ha recibido tratamiento con luz ultravioleta, el depósito adopta la microestructura mixta de cintas y agregados globulares ya descrita previamente, como se observa en la Fig.44 b).

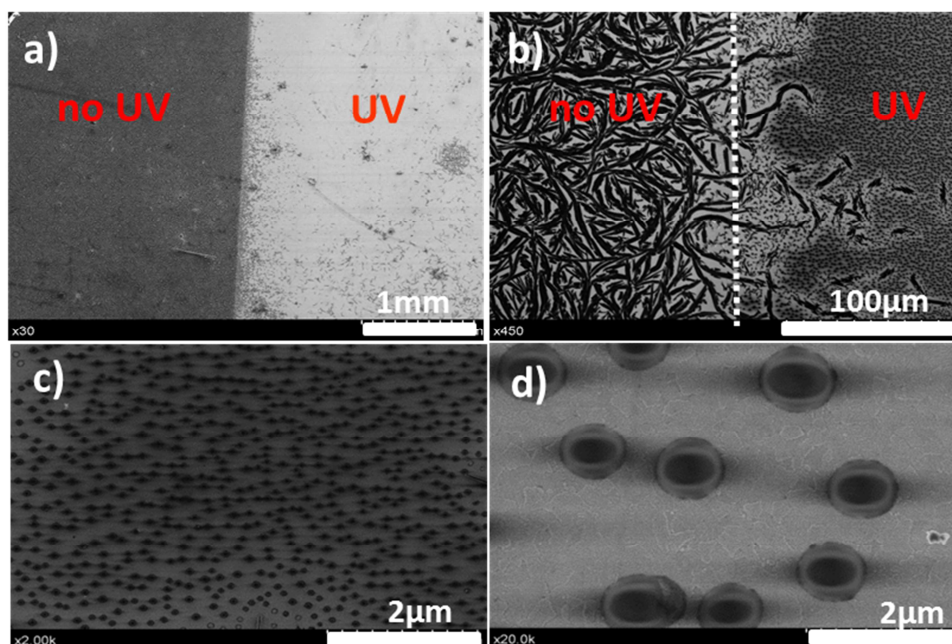


Figura 44. Microfotografías SEM de una película de rubreno de 100 nm de grosor nominal depositada sobre ITO a 373 K sobre dos zonas adyacentes, una zona iluminada con luz UV durante 1 hora a la atmósfera y la otra no tratada. a) y b) zona fronteriza con 30 y 450 ampliaciones. c) y d) zona pretratada con luz UV durante 1 hora a la atmósfera bajo bajo 2000 y 20000 aumentos. Nótese el efecto litográfico inducido por la preiluminación.

El espectro de absorción visible de la zona irradiada se halla reproducido en la Fig.45. Su forma en nada o casi nada recuerda a la característica del rubreno, ya sea sobre sílice o sobre ITO en ninguna de las situaciones examinadas hasta ahora. Han desaparecido de él casi por completo las bandas más intensas y agudas, A y B, de las que únicamente restan unos débiles hombros, y en su lugar ha surgido una banda ancha situada en torno a 2.65 eV que abarca toda la zona visible. Más que un mero cambio estructural, hay que pensar que la molécula de rubreno ha sufrido un profundo cambio químico, a resultas de su reacción con la superficie preiluminada de ITO. A este respecto, lo único que podemos decir a ciencia cierta es que el producto de esta reacción

no es peróxido de rubreno, producto de descomposición oxidativa del rubreno, pues esta molécula no presenta absorción alguna en el visible.

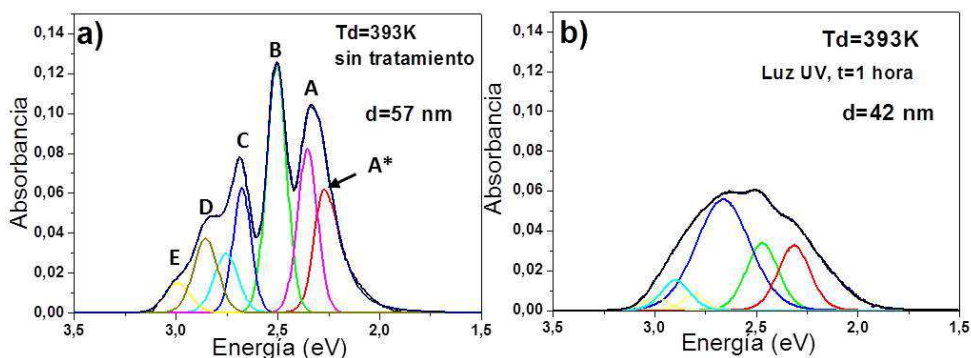


Figura 45. Espectros de absorción Visible (deconvolucionados) de dos películas de rubreno depositadas simultáneamente sobre ITO, a 393 K: a) sin tratamiento; b) preirradiado con luz UV 1 hora, al aire.

Durante el desarrollo de esta investigación, se han ensayado dos pretratamientos adicionales a los tres ya descritos, persiguiendo en última instancia obtener un depósito continuo y homogéneo en espesor a lo largo de toda la superficie del ITO, que es la microestructura que, a priori, permitiría fabricar microcircuitos electrónicos en los que este sólido orgánico participara como elemento activo de un transistor (bipolar o de efecto de campo). Estos dos pretratamientos han sido la exposición a plasma de aire, y la combinación de calcinación al aire más irradiación ultravioleta. En ambos casos el resultado ha sido desalentador, pues a semejanza de lo ocurrido con el tratamiento UV recientemente descrito, en ellos el depósito ha sido siempre incoloro y de pequeño grosor.

IV. Conclusiones.

En el presente capítulo de la Tesis Doctoral, que aborda la preparación y caracterización de diversas películas de rubreno, se han alcanzado los siguientes resultados:

1.- Con la fuente de efusión térmica construida, ha sido posible evaporar rubreno (y otras moléculas orgánicas como ftalocianinas y porfirinas metálicas) a velocidades estables y controladas desde 0.01 nmmin^{-1} hasta varios nmmin^{-1} , y obtener películas con

grososres que oscilan desde unas décimas de nm hasta 1 micra y 4 cm² de area, sobre sustratos situados a 15 cm del foco de la celda de efusión.

2.- Se ha determinado por XPS el modo de crecimiento del rubreno sólido sobre cuatro sustratos de interés tecnológico: Ag policristalina, Sílice fundida, Si(100) e ITO, hasta un espesor nominal equivalente máximo de unas decenas de nanómetros. Sobre SiO₂ y Si(100), el crecimiento es del tipo Frank-van der Merwe o “monocapa a monocapa”. Sobre Ag policristalina, el crecimiento es del tipo de “islotes” o Volmer-Weber. Finalmente, sobre ITO, el crecimiento es mezcla de los dos anteriores, o tipo Stranski-Krastanov.

3.- Se ha determinado, mediante UPS, la estructura de la banda de valencia de películas de rubreno sólido amorfo. En ella, la banda derivada del orbital HOMO se situa a 1.88 eV de energía de enlace. Por debajo de ella aparecen otras dos bandas, deribadas de orbitales π , a 3.51 eV y 4.39 eV de energía de enlace. Mas profundamente, aparecen otras tres bandas, derivadas de orbitales σ , a 6.85 eV, 9.50eV, 11.50 eV. También se ha deducido el valor de la función de trabajo de este material, 3.93eV.

4.- Se ha determinado, mediante REELS, la separación energética existente entre la última banda electrónica ocupada (derivada del orbital molecular HOMO) y la primera desocupada (derivada del orbital molecular LUMO). La primera banda desocupada se situa, según estos cálculos, a 0.52 eV por encima del nivel de Fermi.

5.- El estudio, mediante microscopía SEM, de la forma de crecimiento macroscópico y la microestructura de las películas de rubreno crecidas por condensación, sobre sustratos planos de SiO₂, ha demostrado que para temperaturas de condensación comprendidas entre temperatura ambiente y 433K, y para grososres iguales o superiores a varias decenas de nm, el depósito crece formando una película continua, con microestructura dendrítica o arborescente, formada por fibrillas longitudinales, irregulares en grosor, que surgen radialmente a partir de un punto central y se ordenan casi paralelamente entre si, adoptando una geometría de huso.

6.- La espectroscopía visible de absorción aplicada a las películas de rubreno crecidas sobre SiO₂, ha demostrado que las mismas son de estructura amorfa, cualquiera que sea la temperatura empleada en la condensación, entre temperatura ambiente y 433K.

7.- El tratamiento de la superficie del SiO₂ mediante plasma de O₂ favorece la condensación posterior de las moléculas de rubreno, aumentando el número de centros

de nucleación y el grosor final de los depósitos en 2.5 veces. Sin embargo, este tratamiento no modifica la estructura del depósito, que sigue siendo amorfo, ni tampoco su modo de crecimiento macroscópico (continuo y homogéneo) ni su microestructura, arborescente y dendrítica. Tampoco se ven afectadas sus propiedades de absorción ópticas.

8.- El estudio, mediante microscopía SEM, de la forma de crecimiento macroscópico y la microestructura de las películas de rubreno crecidas por condensación, sobre sustratos planos de ITO, ha demostrado que para grosores nominales comprendidos entre varias decenas y varios centenares de nanómetros, el depósito crece formando una película discontinua, que deja sin cubrir amplias zonas del sustrato, y de espesor siempre inferior al espesor nominal depositado.

9.- La observación mediante microscopía SEM de los depósitos de rubreno sobre ITO también ha revelado que su estructura y microestructura viene drásticamente determinada por la temperatura de condensación. A temperatura ambiente, el depósito es dendrítico y arborescente, mientras que para temperaturas superiores a 373 K coexisten dos dominios microestructurales, interpenetrados, formados por microcristales de geometrías y tamaños bien diferenciados. El primer dominio, A, está constituido por cristales con forma de cintas planas, muy alargadas, aplanadas sobre la superficie y ligeramente curvadas. El segundo dominio, B, formado por cristales mucho más cortos, recubiertos de pequeños agregados globulares. A medida que aumenta la temperatura de deposición, o alternativamente, mediante recocido posterior en vacío, la extensión de superficie que ocupa el dominio A va creciendo, a costa del dominio B, hasta que se hace muy mayoritario. Simultáneamente, se va produciendo el aumento en el tamaño medio de los cristales del dominio A.

10.- El estudio mediante espectroscopía de absorción visible de los depósitos de rubreno sobre ITO ha demostrado que, en las primeras etapas de deposición, se producen interacciones entre los átomos superficiales y las moléculas de rubreno que modifican notablemente sus propiedades de absorción visible, y que condicionan su microestructura posterior. Estas interacciones son más evidentes cuanto menor es el grosor nominal del depósito y cuanto mayor es la temperatura de deposición.

11.- El comportamiento óptico bajo luz polarizada de las películas de rubreno sobre ITO preparadas a temperaturas medias demuestra que los microcristales que las forman tienen una orientación preferencial respecto de la superficie del sustrato.

También, descartan que los mismos tengan estructura cristalina romboédrica o monoclinica, sugiriendo que se tratan de cristales con estructura triclinica.

12.- El estudio de dos de estas películas (preparadas a 393K y 423K) mediante difracción de rayos X ha confirmado que, al menos en estos dos casos, el depósito se encuentra formado por microcristales triclinicos, orientados preferencialmente.

13.- La calcinación del ITO previa a la deposición del rubreno favorece la adsorción de las moléculas, a pesar de lo cual siguen quedando zonas del sustrato descubiertas de depósito para espesores equivalentes de hasta 170 nm. Además, modifica notablemente la microestructura del depósito, que pasa a ser de micropartículas tridimensionales muy irregulares con base pseudopoligonal y superficies rugosas, más gruesas por su centro que por su periferia, con una distribución de tamaños bastante estrecha. La espectroscopía de absorción visible revela que las moléculas adsorbidas de rubreno interaccionan fuertemente con los átomos de la superficie del ITO.

14.- El tratamiento del ITO comercial con 1H,1H,2H,2H-perfluorooctil-trietoxisilano conduce al cubrimiento de su superficie con una monocapa de grupos 1H,1H,2H,2H-perfluorooctil-, como prueba su análisis por XPS, y le confiere a esta superficie un carácter marcadamente hidrofóbico (ángulo de contacto con agua líquida, 126°).

15.- Sobre el ITO con la superficie perhidrofluorsilanizada, el rubreno se deposita siguiendo dos dominios interpenetrados. El primer dominio, constituido por partículas poligonales planas, rugosas tanto en su superficie como en su borde, que recuerdan a las obtenidas sobre el ITO calcinado. El segundo, por partículas lisas que recuerdan a las anteriores en forma, pero de las que han desaparecido las rugosidades de su superficie y sus bordes. Como en casos anteriores, entre unas partículas y otras queda superficie de ITO libre de depósito. Las propiedades ópticas en el visible de estas películas no son isotropas, sino que dependen de la zona examinada por el haz de luz.

16.- El tratamiento del ITO mediante irradiación con luz ultravioleta, al aire, provoca que su superficie se haga superhidrofílica, (ángulo de contacto del agua líquida de 0°). Sobre esta superficie, el rubreno se adsorbe y condensa con mucha dificultad, y cuando lo hace crece en forma de partículas esferoidales, muy separadas entre si, con distribución de tamaños comprendidos entre 0.6 y 0.8 micras de diámetro. La espectroscopía de absorción visible demuestra que las moléculas de rubreno que

componen estas partículas esféricas han sufrido drásticos cambios químicos, modificando notablemente sus propiedades de absorción características.

17.- Otros dos pretratamientos ensayados sobre ITO han sido la exposición a plasma de aire y la combinación de calcinación al aire más irradiación ultravioleta. En ambos casos el depósito ha sido siempre incoloro, discontinuo y de pequeño grosor.

18.- Ninguno de tratamientos ensayados para la activación superficial del ITO han dado lugar a depósitos continuos y estructuralmente homogéneos a lo largo de su superficie, condición necesaria para la fabricación de uniones abruptas rubreno/ITO que pudieran emplearse como elementos activos en electrónica.

V. Bibliografía.

- [1] F. Eder, H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, and C. Dehm, “Organic electronics on paper,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 14, p. 2673, 2004.
- [2] B. Z. Bao, “Materials and Fabrication Needs for Low-Cost Organic Transistor Circuits,” *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 3, pp. 227–230, 2000.
- [3] S. a. DiBenedetto, A. Facchetti, M. a. Ratner, and T. J. Marks, “Molecular Self-Assembled Monolayers and Multilayers for Organic and Unconventional Inorganic Thin-Film Transistor Applications,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 14–15, pp. 1407–1433, Apr. 2009.
- [4] C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant, “Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics,” *Adv. Mater.*, vol. 14, no. 2, pp. 99–117, Jan. 2002.
- [5] J. R. Sheats, “Manufacturing and commercialization issues in organic electronics,” *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 07, pp. 1974–1989, Mar. 2004.
- [6] V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. L. Willett, T. Someya, M. E. Gershenson, and J. a Rogers, “Elastomeric transistor stamps: reversible probing of charge transport in organic crystals.,” *Science*, vol. 303, no. 5664, pp. 1644–1646, Mar. 2004.
- [7] a. L. Briseno, R. J. Tseng, M.-M. Ling, E. H. L. Falcao, Y. Yang, F. Wudl, and Z. Bao, “High-Performance Organic Single-Crystal Transistors on Flexible Substrates,” *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 17, pp. 2320–2324, Sep. 2006.
- [8] R. W. I. de Boer, M. E. Gershenson, a. F. Morpurgo, and V. Podzorov, “Organic single-crystal field-effect transistors,” *Phys. Status Solidi*, vol. 201, no. 6, pp. 1302–1331, May 2004.
- [9] R. J. Tseng, R. Chan, V. C. Tung, and Y. Yang, “Anisotropy in Organic Single-Crystal Photovoltaic Characteristics,” *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 3, pp. 435–438, Feb. 2008.
- [10] Y. Shao and Y. Yang, “White organic light-emitting diodes prepared by a fused organic solid solution method,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 7, p. 073510, Feb. 2005.
- [11] V. Podzorov, V. M. Pudalov, and M. E. Gershenson, “Field-effect transistors on rubrene single crystals with parylene gate insulator,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 11, p. 1739, 2003.
- [12] T. Hasegawa and J. Takeya, “Organic field-effect transistors using single crystals,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 10, no. 2, p. 024314, Apr. 2009.
- [13] J. W. Lee, K. Kim, J. S. Jung, S. G. Jo, H. Kim, H. S. Lee, J. Kim, and J. Joo, “Luminescence, charge mobility, and optical waveguiding of two-dimensional organic

rubrene nanosheets: Comparison with one-dimensional nanorods,” *Org. Electron.*, vol. 13, no. 10, pp. 2047–2055, Oct. 2012.

[14] H. Najafov, B. Lyu, I. Biaggio, and V. Podzorov, “Two mechanisms of exciton dissociation in rubrene single crystals,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 18, p. 183302, 2010.

[15] H. Najafov, B. Lyu, I. Biaggio, and V. Podzorov, “Investigating the origin of the high photoconductivity of rubrene single crystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 12, p. 125202, Mar. 2008.

[16] O. Mitrofanov, D. V. Lang, C. Kloc, J. M. Wikberg, T. Siegrist, W.-Y. So, M. a. Sergeant, and A. P. Ramirez, “Oxygen-Related Band Gap State in Single Crystal Rubrene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 16, p. 166601, Oct. 2006.

[17] S. J. Strickler and R. a. Berg, “Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules,” *J. Chem. Phys.*, vol. 37, no. 4, p. 814, 1962.

[18] S. Tavazzi, a. Borghesi, a. Papagni, P. Spearman, L. Silvestri, a. Yassar, a. Camposeo, M. Polo, and D. Pisignano, “Optical response and emission waveguiding in rubrene crystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 24, p. 245416, Jun. 2007.

[19] D. Käfer and G. Witte, “Growth of crystalline rubrene films with enhanced stability,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 7, no. 15, pp. 2850–2853, 2005.

[20] N. Stingelin-Stutzmann, E. Smits, H. Wondergem, C. Tanase, P. Blom, P. Smith, and D. de Leeuw, “Organic thin-film electronics from vitreous solution-processed rubrene hypereutectics,” *Nat. Mater.*, vol. 4, no. 8, pp. 601–6, Aug. 2005.

[21] S.W. Park, J. M. Hwang, J.-M. Choi, D. K. Hwang, M. S. Oh, J. H. Kim, and S. Im, “Rubrene thin-film transistors with crystalline and amorphous channels,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 15, p. 153512, Apr. 2007.

[22] O. Mitrofanov, C. Kloc, T. Siegrist, D. V. Lang, W.-Y. So, and A. P. Ramirez, “Role of synthesis for oxygen defect incorporation in crystalline rubrene,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 21, p. 212106, 2007.

[23] C. Kloc, K. Tan, M. Toh, K. Zhang, and Y. Xu, “Purity of rubrene single crystals,” *Appl. Phys. A*, vol. 95, no. 1, pp. 219–224, 2009.

[24] L. Huang, Q. Liao, Q. Shi, H. Fu, J. Ma, and J. Yao, “Rubrene micro-crystals from solution routes: their crystallography, morphology and optical properties,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 1, p. 159, 2010.

[25] U. Heinemeyer, a. Hinderhofer, M. I. Alonso, J. O. Ossó, M. Garriga, M. Kytka, a. Gerlach, and F. Schreiber, “Uniaxial anisotropy of organic thin films determined by ellipsometry,” *Phys. Status Solidi*, vol. 205, no. 4, pp. 927–930, Apr. 2008.

[26] M. Kytka, L. Gisslen, A. Gerlach, U. Heinemeyer, J. Kováč, R. Scholz, and F. Schreiber, “Optical spectra obtained from amorphous films of rubrene: Evidence for

predominance of twisted isomer.," *J. Chem. Phys.*, vol. 130, no. 21, p. 214507, Jun. 2009.

[27] P. Irkhin, A. Ryasnyanskiy, M. Koehler, and I. Biaggio, "Absorption and photoluminescence spectroscopy of rubrene single crystals," *Phys. Rev. B*, vol. 86, no. 8, p. 085143, Aug. 2012.

[28] H. Lee, J. H. Kim, K. P. Dhakal, J. W. Lee, J. S. Jung, J. Joo, and J. Kim, "Anisotropic optical absorption of organic rubrene single nanoplates and thin films studied by μ -mapping absorption spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 11, p. 113103, 2012.

[29] S.W. Park, J.M. Choi, K. H. Lee, H. W. Yeom, S. Im, and Y. K. Lee, "Amorphous-to-crystalline phase transformation of thin film rubrene.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, no. 17, pp. 5661–5, May 2010.

[30] S. Tougaard, "Surface nanostructure determination by x-ray photoemission spectroscopy peak shape analysis," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 14, no. 3, pp. 1415–1423, 1996.

[31] S. Tougaard, "Accuracy of the non-destructive surface nanostructure quantification technique based on analysis of the XPS or AES peak shape," *Surf. Interface Anal.*, vol. 26, no. 4, pp. 249–269, 1998.

[32] S. Tougaard, "Quantitative x-ray photoelectron spectroscopy: Simple algorithm to determine the amount of atoms in the outermost few nanometers," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 21, no. 4, p. 1081, 2003.

[33] S. Tougaard, "X-ray photoelectron spectroscopy peak shape analysis for the extraction of in-depth composition information," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 5, no. 4, p. 1275, Jul. 1987.

[34] F. Yubero, C. Jansson, D. R. Batchelor, and S. Tougaard, "Validity of the method for quantitative XPS of surface nano-structures: application to Cu/Au/Cu," *Surf. Sci.*, vol. 331–333, pp. 753–758, Jul. 1995.

[35] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, N. S. McIntyre, S. Tougaard, and W. N. Lennard, "Use of QUASESTM/XPS measurements to determine the oxide composition and thickness on an iron substrate," *Surf. Interface Anal.*, vol. 36, no. 7, pp. 632–639, Jul. 2004.

[36] S. Tougaard, "XPS for Quantitative Analysis of Surface Nanostructures," *Microsc. Microanal.*, vol. 11, no. S02, pp. 676–677, Aug. 2005.

[37] "QUASES." [Online]. Available: <http://www.quases.com/home/>. [Accessed: 18-Oct-2014].

[38] M. C. López Santos, F. Yubero, J. P. Espinós, and a R. González-Elipse, "Non-destructive depth compositional profiles by XPS peak-shape analysis.," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 396, no. 8, pp. 2757–68, Apr. 2010.

- [39] C. Mansilla, F. Gracia, A. I. Martín-Concepción, J. P. Espinós, J. P. Holgado, F. Yubero, and A. R. González-Elipe, "Study of the first nucleation steps of thin films by XPS inelastic peak shape analysis," *Surf. Interface Anal.*, vol. 39, no. 4, pp. 331–336, 2007.
- [40] L. Wang, S. Chen, L. Liu, and D. Qi, "Thickness-dependent energy level alignment of rubrene adsorbed on Au (111)," *AIP Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 13, pp. 132–121, 2007.
- [41] W. L. Kalb, T. Mathis, S. Haas, a. F. Stassen, and B. Batlogg, "Organic small molecule field-effect transistors with CytopTM gate dielectric: Eliminating gate bias stress effects," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 9, pp. 092104, 2007.
- [42] B. Verreet, P. Heremans, A. Stesmans, and B. P. Rand, "Microcrystalline organic thin-film solar cells.," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 38, pp. 5504–7, Oct. 2013.
- [43] S. C. B. Mannsfeld, B. C.-K. Tee, R. M. Stoltenberg, C. V. H.-H. Chen, S. Barman, B. V. O. Muir, A. N. Sokolov, C. Reese, and Z. Bao, "Highly sensitive flexible pressure sensors with microstructured rubber dielectric layers.," *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 10, pp. 859–64, Oct. 2010.
- [44] D. Käfer, L. Ruppel, G. Witte, and C. Wöll, "Role of Molecular Conformations in Rubrene Thin Film Growth," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 16, p. 166602, Oct. 2005.
- [45] U. Heinemeyer, K. Broch, a. Hinderhofer, M. Kytka, R. Scholz, a. Gerlach, and F. Schreiber, "Real-Time Changes in the Optical Spectrum of Organic Semiconducting Films and Their Thickness Regimes during Growth," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, no. 25, p. 257401, Jun. 2010.
- [46] P. Irkhin, "Photoexcitation and Exciton Transport in Molecular Crystals Photoexcitation and Exciton Transport," Lehigh University, 2012.
- [47] J. R. Sa, A. Borra, A. Barranco, V. J. Rico, J. P. Espino, R. Gonza, I. De Ciencia, D. M. De Se, V. C. V Se, and A. V, "Preillumination of TiO₂ and Ta₂O₅ Photoactive Thin Films As a Tool to Tailor the Synthesis of Composite Materials," *Langmuir*, vol. 24, no. 17, pp. 9460–9469, 2008.
- [48] V. Rico, C. López, a. Borrás, J. P. Espinós, and a. R. González-Elipe, "Effect of visible light on the water contact angles on illuminated oxide semiconductors other than TiO₂," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 17, pp. 2944–2949, Nov. 2006.
- [49] V. Rico, A. Borra, F. Yubero, J. P. Espino, C. V. D. S. V, and A. V Ame, "Wetting Angles on Illuminated Ta₂O₅ Thin Films with Controlled Nanostructure Victor," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 9, pp. 3775–3784, 2009.
- [50] O. Carp, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 32, no. 1–2, pp. 33–177, 2004.
- [51] A. Mills and M. Crow, "A Study of Factors that Change the Wettability of Titania Films," *Int. J. Photoenergy*, vol. 2008, pp. 1–6, 2008.

[52] N. Stevens, C. I. Priest, R. Sedev, and J. Ralston, "Wettability of Photoresponsive Titanium Dioxide Surfaces," vol. 19, no. 8, pp. 3272–3275, 2003.

[53] N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, and K. Hashimoto, "Enhancement of the Photoinduced Hydrophilic Conversion Rate of TiO_2 Film Electrode Surfaces by Anodic Polarization," vol. 105, no. 15, pp. 3023–3026, 2001.

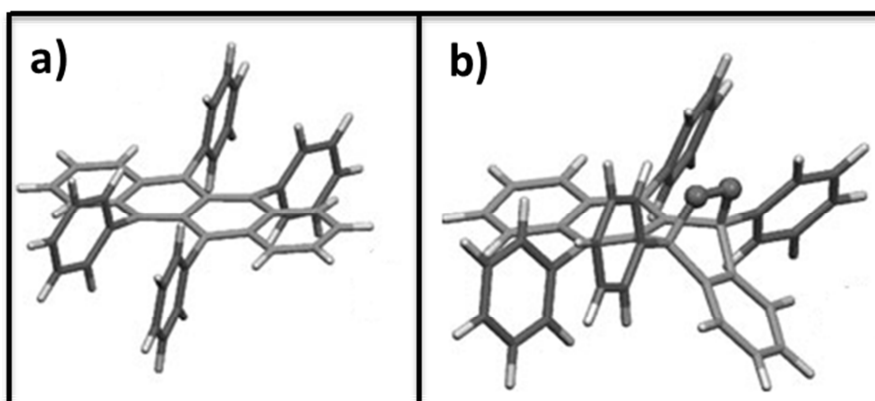
Capítulo 3.

Estudio de la reactividad frente al oxígeno y respuesta sensora de películas nanométricas de rubreno

I. Introducción:

Es conocido que la molécula de rubreno presenta una acusada reactividad frente al oxígeno bajo irradiación con luz ultravioleta [1]–[5], de modo que los dispositivos fabricados con este compuesto deben encapsularse para evitar pérdidas de estabilidad y aumentar su durabilidad.

La oxidación de esta molécula se produce por reacción directa con oxígeno, uniéndose el grupo -O-O- a uno de los dos anillos bencénicos centrales del grupo tetraceno, lo que da lugar a peróxido de rubreno. En el Esquema 1 se representan las estructuras de estas dos moléculas. De acuerdo con la bibliografía, la reacción de oxidación se ve fuertemente acelerada mediante iluminación ultravioleta, en varios órdenes de magnitud respecto de la reacción en oscuro, sin que haya certeza plena de que el producto de oxidación sea el mismo en ambas circunstancias. Por el momento, no ha sido posible establecer un mecanismo de reacción detallado, ni bajo iluminación ni en la oscuridad, aunque los dos estudios publicados hasta la fecha coinciden en afirmar que la velocidad y grado de avance de la oxidación dependen en gran medida del grado de cristalinidad del material, siendo esenciales la presencia de vacantes y dislocaciones. Así, en el caso de muestras monocristalinas, la oxidación se circunscribe exclusivamente en la superficie[6] incluso transcurrido un año desde su preparación, mientras que si las muestras son amorfas la oxidación termina por afectar a la totalidad de la masa al cabo de unas horas (fotooxidación) o de varios días (oxidación en oscuro) [1][2].



Esquema 1. Geometría molecular de: a) rubreno en fase cristalina ; b) peróxido de rubreno. Figuras reproducidas del trabajo de D.Käfer et al., Phys.Chem.Chem.Phys., 2005.

Los estudios cinéticos disponibles, realizados bajo irradiación ultravioleta sobre muestras amorfas[2], han puesto de manifiesto algunos hechos relevantes que serían de carácter general. Primero, que el sistema se comporta como una mezcla de dos componentes, rubreno y peróxido de rubreno, que se mantienen sin volatilizar, sin la formación apreciable de otros productos intermedios ni finales. En segundo lugar, que coexisten dos mecanismos de fotooxidación: uno muy rápido, que predomina hasta que se alcanza un grosor equivalente oxidado de unos 7 nm, y otro más lento, que domina desde estos 7 nm hasta el grosor total de la película. El tercer hecho aparentemente probado por estos autores es que ninguna de las dos cinéticas se ajusta a un modelo simple de difusión, pues la cantidad de rubreno oxidado no depende linealmente de la raíz cuadrada del tiempo de reacción en ninguno de ellos. En cualquier caso, como los mismo autores ya reconocen en este trabajo pionero, cabe prever que las constantes de tiempo de ambos mecanismos, y de aquí la reacción global de fotooxidación, se vean fuertemente condicionadas por la microestructura y estructura cristalina de la película original.

En cuanto a la cinética de la reacción de oxidación en la oscuridad, no se dispone de información alguna, salvo constatar que es varios órdenes de magnitud más lenta que la de fotooxidación[2].

Por otra parte, de acuerdo con varias fuentes, [7][8], la molécula de peróxido de rubreno es termodinámicamente inestable, por lo que bajo calentamiento en vacío a temperaturas suaves ($T < 393\text{K}$) se descompone regenerando parcialmente rubreno (hasta en un 50%), quinonas, y otros productos de oxidación.

En el presente Capítulo, y como complemento a los estudios de la bibliografía citados, nos propusimos estudiar la cinética de oxidación de películas nanométricas de rubreno mediante espectroscopía de absorción, y como ésta se ve afectada por su microestructura. Adicionalmente, hemos investigado los cambios composicionales y electrónicos experimentados por la superficie de estas películas cuando son expuestas a oxígeno en la oscuridad o bajo irradiación simultánea con luz visible ($\lambda > 242\text{ nm}$) y con luz ultravioleta ($\lambda > 150\text{ nm}$). Para ello, hemos empleado, alternadamente, las técnicas de fotoemisión de electrones ultravioleta (UPS) y de rayos X (XPS), sobre muestras de rubreno depositado sobre plata policristalina.

Finalmente, y como complemento al estudio de oxidación anterior, hemos explorado las posibilidades de uso de las películas de rubreno como sensores ópticos de oxígeno a temperatura ambiente. Más concretamente, se ha estudiado como la presión parcial de oxígeno afecta a las características de fotoluminiscencia de las películas de rubreno, en función de sus propiedades microestructurales. Para ello, se ha contado con el conjunto de muestras preparadas y descritas en el Capítulo anterior, depositadas sobre dos sustratos de diversa naturaleza química (SiO_2 e ITO) y con una variada cristalinidad y microestructura. Además, a la vista de los resultados obtenidos con este conjunto inicial de muestras, se han fabricado varias muestras “ad hoc”, mediante infiltración de rubreno en los poros accesibles de películas porosas de SiO_2 , al objeto de estabilizar y maximizar la respuesta sensora. Este método ha permitido obtener nano cristalitas de este material con bajo contenido en defectos.

El estudio sensor se ha llevado a cabo mediante espectroscopia de fluorescencia visible o de fotoluminiscencia. Se ha preferido esta técnica, frente al simple seguimiento del espectro de absorción visible, porque tiene “a priori” ventajas de sensibilidad sobre ésta, ya que es bien conocido que la presencia de pequeñas cantidades de impurezas, el grado de agregación molecular, las interacciones intermoleculares y con el sustrato, etc., pueden y suelen afectar de manera drástica a la fotoluminiscencia de moléculas orgánicas, mucho antes de que las mismas se reflejen en sus espectros de absorción[9].

Como ya se indicó en la Introducción del Capítulo anterior, las transiciones ópticas en los sólidos moleculares deben definirse con respecto a la simetría y orientación en el cristal de las moléculas que los componen. Estudios previos señalan que el espectro de fotoemisión visible del rubreno se caracteriza por la presencia de dos bandas: una muy intensa situada a ~ 2.19 eV (567 nm), y otra débil situada a ~ 2.05 eV (605 nm). Intrínsecamente, la banda a 2.19 eV es más de un orden de magnitud más intensa que la banda situada a 2.05 eV [6][10]. Sin embargo, la intensidad relativa con que aparezcan en el espectro depende de la orientación de la molécula de rubreno respecto de la dirección y polarización de la luz incidente de excitación, y de la dirección de detección. Esto es así porque la señal intrínsecamente más intensa está polarizada en la dirección del eje molecular corto M (ver introducción del Capítulo 3 para la definición de los ejes moleculares), mientras que la segunda transición, intrínsecamente más débil, está polarizada en la dirección del eje molecular largo L.

Esta marcada anisotropía óptica afecta de modo muy distinto a los espectros de emisión del rubreno sólido, según cual sea su estructura cristalina.

Así, en el caso de que el sólido adopte la estructura ortorrómbica, ya sea como monocristal o como policristales orientados preferentemente, la forma de los espectros de luminiscencia varía drásticamente según cual sea la dirección de incidencia y de detección y el camino óptico seguido por la luz emitida en su camino al exterior del sólido. El hecho de que todas las moléculas del cristal ortorrómbico se orienten con sus ejes *M* paralelos entre sí, hace que la anisotropía óptica intrínseca de la molécula se traslade al cristal sólido, de modo que la banda de emisión intrínsecamente más intensa, que es además la de mayor energía, queda polarizada según el eje cristalino *c*, y solo se detecta cuando se colectan los fotones en esa dirección. Pero además, al viajar por el cristal desde el átomo emisor hasta el exterior, la luz emitida sufre reabsorción parcial, y lo hace en mayor medida cuanto mayor sea su energía, al estar más próxima a la cola o extremo de baja energía del espectro de absorción (donde el coeficiente de absorción no es del todo nulo). Esto hace que, incluso colectando los fotones según la dirección del eje *c* del cristal, la intensidad de la banda de emisión de mayor energía vea su intensidad disminuida en relación con la de la banda de menor energía [11], hasta llegar a desaparecer si el recorrido dentro del cristal es suficientemente largo (en este caso, unas pocas decenas de micras). Como consecuencia, para el caso de microcristalitos ortorrómbicos orientados al azar, los espectros de luminiscencia solo presentan la banda de menor energía, situada en este caso en torno a 605 nm (2.04 eV), como se puede ver en la Fig.1, tomada del trabajo de Huang et al. (2010).

Aunque han sido mucho menos estudiados, los resultados disponibles indican que cuando el rubreno adopta la estructura monoclinica o triclinica, la anisotropía óptica o es muy débil o no existe, pues siempre se detecta como mayoritaria la señal emitida a lo largo de la dirección del eje molecular *M*. En particular, en el caso de policristales microcristalinos monoclinicos, ya sean estos romboédricos o hexagonales, se detectan dos bandas, la mayoritaria situada a 574 nm (2.16 eV) y la minoritaria situada a 613 nm (2.02 eV) (ver Fig.1). Por su parte, cuando se trata de policristales microcristalinos triclinicos, con hábito de cinta, se mide solamente una banda, a 577 nm (2.14 eV), si bien es algo más ancha que en el caso monoclinico y claramente asimétrica por la zona de baja energía. A modo de resumen, en la Fig.1 se reproducen los espectros experimentales de muestras policristalinas de las tres fases cristalinas conocidas de

rubreno, en estado de polvos microcristalinos orientados al azar, junto a la de una disolución diluida de rubreno en cloroformo.

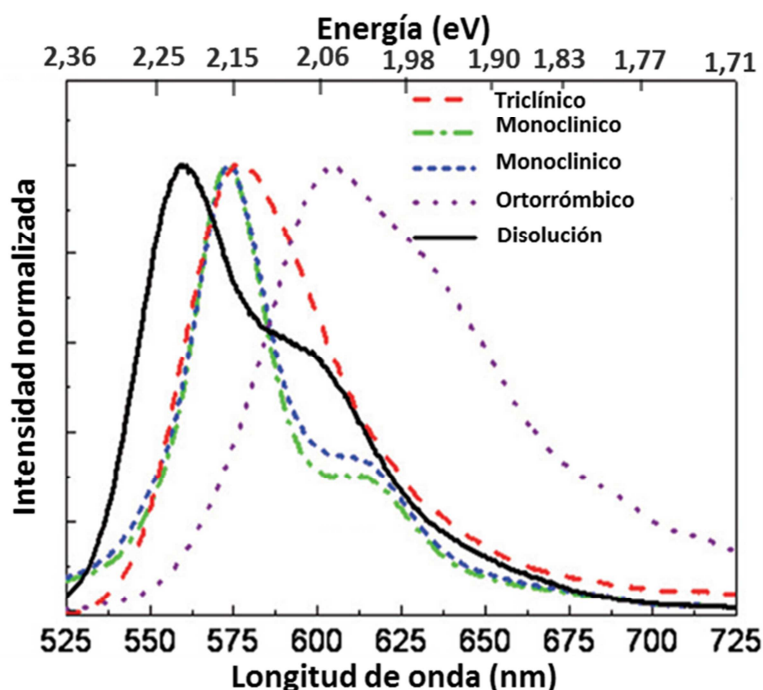


Figura 1. Espectros de emisión normalizados de microcristales de rubreno de distintas estructuras cristalinas: triclinicos, monoclinicos y ortorrómbicos. Se incluye también el espectro de una disolución diluida de rubreno en cloroformo. (Lee, Haung.J.Mat:Chem2010).

II. Materiales y Métodos.

La mayoría de las películas de rubreno empleadas en este estudio son las mismas depositadas sobre SiO_2 y ITO, cuya fabricación y caracterización se ha descrito en el Capítulo precedente, por lo que no se va a repetir aquí la metodología empleada en su preparación. Además de ellas, se han fabricado expofeso varias muestras en las que el rubreno se ha depositado sobre láminas policristalinas de plata, o se ha infiltrado entre los poros de películas porosas de SiO_2 .

Los estudios cinéticos de oxidación se llevaron a cabo siguiendo las variaciones que experimentan los espectros de absorción visible en función del tiempo de exposición de las muestras a la atmósfera, de su grosor y de su microestructura. Para ello se utilizó el espectrómetro ultravioleta-visible modular construido en nuestro laboratorio a partir de los siguientes elementos ópticos de Ocean Optics: fuente de luz en el rango UV-visible ($>200\text{nm}$, modelo DH-2000-Bal), fibra óptica de iluminación y

de recolección de luz de 100 micras y espectrometro (modelo QE65000). En la Fig.2 se reproduce un esquema del montaje experimental utilizado.

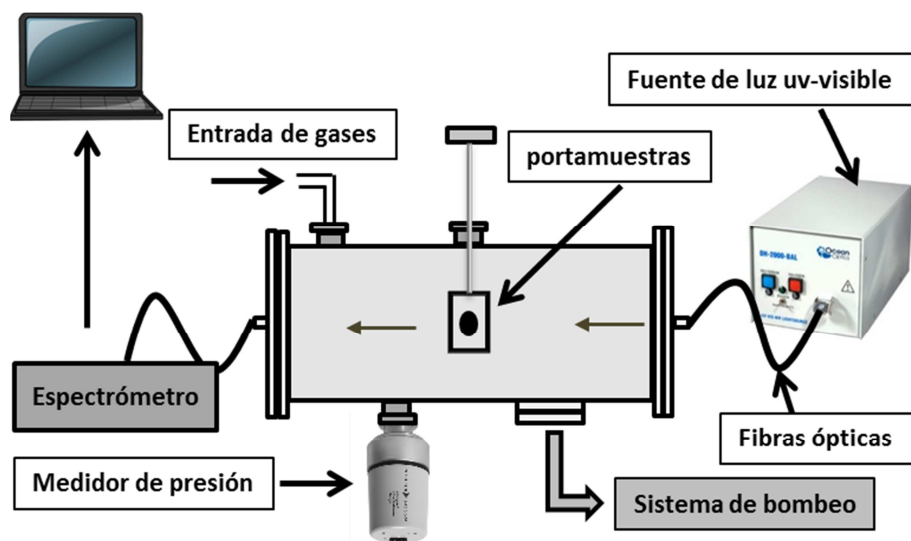


Figura 2. Esquema del espectrómetro ultravioleta-visible utilizado para llevar a cabo los estudios de oxidación de rubreno.

Los estudios de oxidación y fotooxidación de rubreno se llevaron a cabo mediante uso combinado de las técnicas de fotoemisión de electrones de ultravioleta (UPS) y rayos X (XPS) alojadas en el instrumento Phoibos 100 (SPECS) del ICMSE. Las condiciones de registro espectral son las mismas ya señaladas en el apartado de Métodos del capítulo anterior. Los tratamientos luminosos se realizaron en la cámara de inserción rápida del instrumento, a través de una ventana de zafiro (luz ultravioleta de $\lambda > 150$ nm) o de vidrio (luz visible con $\lambda > 280$ nm), mediante una lámpara de Xenon (Spectral Products, modelo ASB-Xe-175, 200W de potencia).

Las películas de rubreno objeto de estudio se prepararon “in situ” en condiciones de ultra alto vacío, por evaporación y condensación, sobre sustratos planos de Ag policristalina, siguiendo las condiciones habituales ya descritas (ver experimental del Capítulo 3). El grosor nominal de las películas fue de 20 nm, lo bastante gruesas como para que no interfirieran las señales del sustrato de plata, pero suficientemente delgadas como para que sean plenamente conductoras y puedan analizarse sin problemas de acumulación de carga estática que afecten a la escala de energía de enlace. La temperatura del sustrato fue de 393K, al objeto de obtener un material cristalino semejante al empleado en los experimentos de sensor frente a oxígeno. Las señales residuales observadas en los espectros de XPS debidas al doblete $\text{Ag}_{3d3/2}$ y $\text{Ag}_{3d5/2}$ del

sustrato subyacente, o el salto del nivel de Fermi del espectro de UPS de la plata limpia, han sido empleados para calibrar todos los espectros de XPS y UPS, respectivamente. Nótese que esta metodología supone aceptar implícitamente que la naturaleza del contacto eléctrico entre la película de rubreno y el sustrato de plata no se modifica con los distintos tratamientos.

Como material huésped para la infiltración de rubreno se han empleado películas porosas de SiO_2 , fabricadas en nuestro laboratorio por la técnica de GLAD-PVD (Glancing Angle Atom Deposition-Physical Vapour Deposition), de 300 nm de grosor y 60° de ángulo de condensación. El lector interesado puede encontrar una descripción de la técnica GLAD y de las características de las películas que se fabrican mediante ella en cualquiera de las revisiones [12]–[15] o trabajos recientes de nuestro grupo de investigación [16], [17]. Las dos características más sobresalientes de estas películas que interesan aquí son que poseen un elevado volumen de poros accesible desde la fase gaseosa, derivado de su estructura columnar abierta, y que son transparentes en el rango visible del espectro. En la Fig.3 se presentan microfotografías de una de estas películas de SiO_2 -GLAD- 60° , tomadas con el microscopio electrónico de barrido, tanto de la superficie como de su sección transversal. En ellas puede observarse la estructura de columnas separadas entre sí que es responsable de la gran porosidad de estas películas.

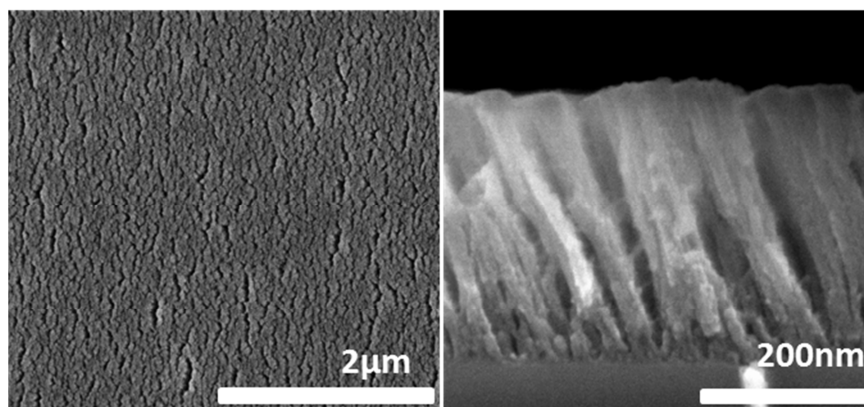


Figura 3. Imágenes SEM de una película porosa de SiO_2 preparada por GLAD- 60° . Izquierda, vista frontal. Derecha, vista en sección transversal.

Para lograr la infiltración de rubreno en el interior de los poros de las películas huésped, se han calentado estas últimas a vacío ($P < 10^{-5}$ mbar) hasta 423 K durante 2 horas, al objeto de vaciar sus poros de la posible agua condensada, y posteriormente se ha evaporado rubreno sobre ellas, manteniendo en todo momento la temperatura de

423K. El experimento se ha realizado en el reactor ya descrito en el Capítulo 2, depositando cantidades nominales de rubreno de 20, 60, 80 y 100 nm.

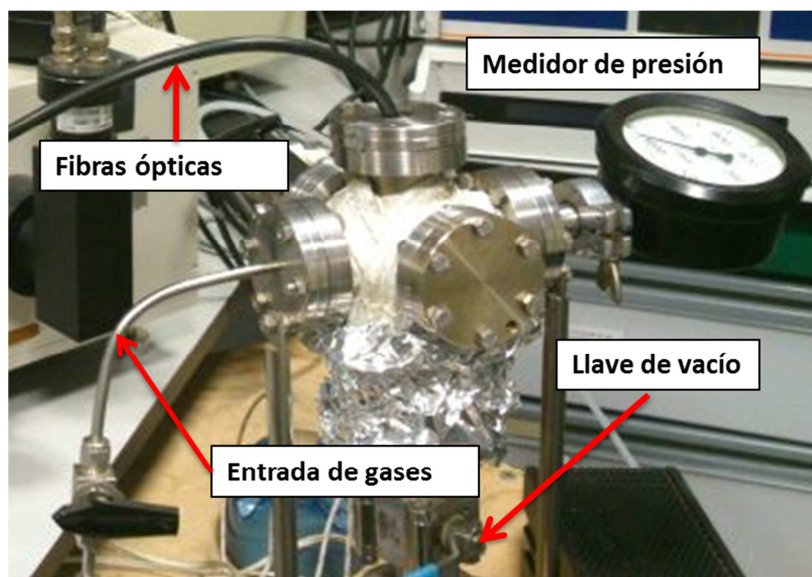


Figura 4. Foto de la cámara de reacción donde se han llevado a cabo las medidas de la respuesta sensora.

Las medidas de la respuesta sensora frente al oxígeno se han llevado a cabo en la cámara de reacción representada en la Fig.4. Esta cámara tiene un volumen libre interior de 850cm^3 y está dotada de llaves para la dosificación y el bombeo de gases, así como de un manómetro de gases de 0 a 1000 Torr. Los espectros de fluorescencia se han obtenido mediante un espectrofluorímetro Fluorolog3 (Jobin-Yvon) conectado a una fibra óptica doble, que sirve simultáneamente para irradiar la muestra y para coleccionar la luz emitida por ella (configuración “Front-Face”). En cada experimento se especificarán las rejillas utilizadas.

III. Resultados y Discusión.

III.1. Estudio de la estabilidad frente al oxígeno de películas de rubreno, en la oscuridad, mediante espectroscopía de absorción visible.

La degradación de las películas de rubreno por su exposición a la atmósfera fue apreciada en un inicio por nosotros a simple vista, pues van perdiendo progresivamente su coloración rosada, llegando las muy delgadas a quedar completamente incoloras al cabo de unos pocos días. Posteriormente, y como está descrito en la bibliografía [5],

podimos comprobar que este proceso es más rápido cuanto más amorfas son las películas.

A modo de ilustración, en la Fig.5 se recogen los espectros de absorción visible-ultravioleta de tres películas de rubreno sobre SiO_2 , a temperatura ambiente, con grosores nominales de 43, 98 y 151 nm, tras su inmediata preparación y tras pasar solo 100 minutos al aire y en la oscuridad. Como se demostró en el Capítulo anterior, estas películas son de naturaleza amorfa. La comparación de los espectros a tiempo cero (izquierda) y tras 100 minutos de exposición (derecha) revela que tanto en la zona espectral comprendida entre 600 y 400 nm (visible), como en la comprendida entre 355 y 250 nm (ultravioleta), se produce una disminución generalizada de la intensidad de las bandas, sin que surjan en su lugar nuevas señales. También se incluye en la figura de la derecha el espectro de una de estas muestras tras varios días de exposición, donde únicamente queda visible una banda en rango extremo del ultravioleta. Este espectro se corresponde plenamente con el reportado para el peróxido de rubreno[1].

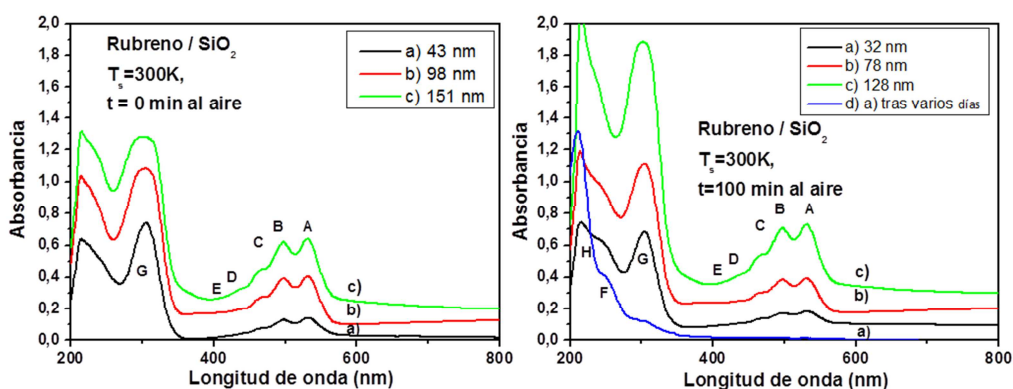


Figura 5. Espectros UV-visible de películas de rubreno depositadas en vacío y temperatura ambiente, sobre SiO_2 , con grosores nominales de a) 43, b) 98 y c) 151 nm. Izquierda: recién preparadas. Derecha, tras 100 min a la atmósfera y en la oscuridad. En la derecha, se incluye también el espectro de la muestra a) tras una semana a la atmósfera y en oscuro.

Con el objetivo de ahondar en el conocimiento de este proceso de oxidación en oscuro, se ha seguido a intervalos regulares de tiempo la evolución de la intensidad de las señales de la región visible, hasta un máximo de 100 min, para las tres mismas muestras cuyos espectros se mostraron en la Fig. 5 anterior. El resultado de este estudio se recoge en la Fig.6, donde se han representado las evoluciones de la intensidad

absoluta de las señales visibles frente al tiempo de exposición al aire (izquierda) y frente a la raíz cuadrada del tiempo (derecha), así como de su intensidad relativa a tiempo cero (centro). Como prueba la subfigura izquierda, la cantidad absoluta de material oxidado a un tiempo dado depende de la cantidad inicial de material (grosor de la película), y la velocidad de la transformación va decayendo con el tiempo. En términos relativos (subfigura central), es evidente que la transformación del rubreno es tanto más rápida cuanto más delgada es la película inicial. Por último, como prueba la subfigura de la derecha, se pueden observar la concurrencia de dos mecanismos en el proceso de oxidación. El primero es responsable de la oxidación de entre un 3% y un 5% del material (1.3 nm a 4.5 nm) durante los primeros 15-25 min de exposición. El segundo, que domina a partir de entonces, continúa hasta la oxidación plena del material, y se adapta con precisión a una cinética de difusión, pues la cantidad de rubreno oxidado depende linealmente de la raíz cuadrada del tiempo de reacción.

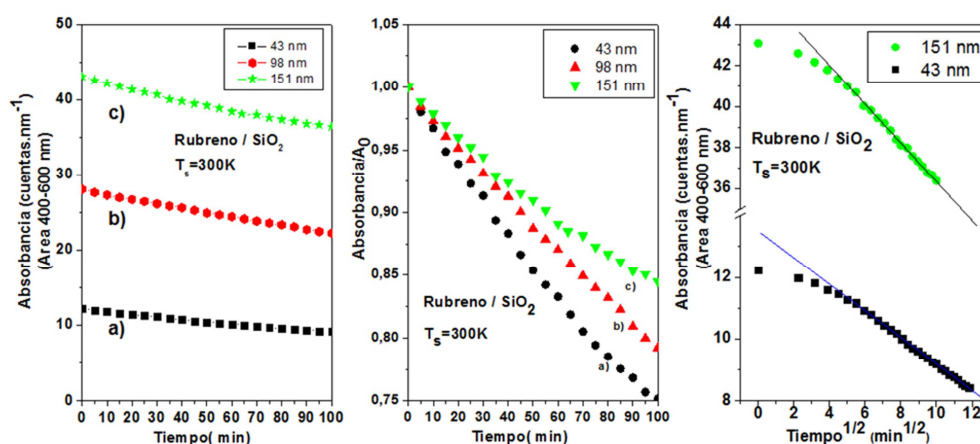


Figura 6. Evolución de la intensidad de las señales de absorción en el visible (400-600 nm) de las tres películas de rubreno de la figura anterior, frente al tiempo de exposición al aire en oscuro. Izquierda: intensidad absoluta; Centro: Intensidad relativa; Derecha: Variación de la intensidad absoluta frente a la raíz cuadrada del tiempo de exposición al aire.

Cuando la temperatura de deposición de la película aumenta por encima de 373K, y mejora la cristalinidad del depósito, la reactividad frente al oxígeno disminuye muy apreciablemente, cualquiera que sea el sustrato. De hecho, teniendo la precaución de mantener las muestras en la oscuridad, envueltas en papel opaco de aluminio, las variaciones espectrales a lo largo del tiempo son inferiores al 10% a la semana, con lo que ha sido posible llevar a cabo, no sin dificultades, el estudio estructural descrito en el Capítulo anterior.

III.2. Estudio de la reactividad frente al oxígeno de películas de rubreno, mediante espectroscopías de fotoemisión de electrones de rayos X (XPS) y ultravioleta (UPS).

Como complemento al trabajo anterior, nos propusimos estudiar las modificaciones químicas y electrónicas que experimentan las películas de rubreno al ser expuestas a oxígeno a temperatura ambiente, tanto en la oscuridad como bajo irradiación con visible y, finalmente, luz ultravioleta. Para ello, hemos empleado las técnicas de caracterización superficial de XPS y UPS, usándolas de manera alternada para cada una de las situaciones experimentales abordadas: original, tratamientos con oxígeno en la oscuridad, tratamientos con oxígeno bajo iluminación con luz visible, tratamientos de evacuación en ultra alto vacío, o tratamientos con oxígeno bajo iluminación con luz ultravioleta.

Como ya se ha adelantado en el apartado de experimental, el estudio se llevó a cabo sobre películas de rubreno preparadas in situ en condiciones de ultra alto vacío, a 393K, sobre sustratos planos de Ag policristalina, y con un grosor nominal de 20 nm.

El examen por XPS de las películas recién preparadas muestra la presencia mayoritaria y casi exclusiva de señales de carbón, como puede verse en la Fig.7: la señal Auger C_{KLL} entre 1020 y 970 eV, y las señales de fotoelectrones primarios $C1s$ a 284.45 eV y $C2sp$ entre 12 y 0 eV. Las debilísimas señales situadas a 374.6 y 38.6 eV, son debidas al doblete $Ag3d_{3/2}$ y $Ag3d_{5/2}$ del sustrato subyacente. No se observa traza de ningún otro elemento.

El registro en detalle y con alta resolución de las regiones de $C1s$ y $O1s$ da como resultado los espectros recogidos en los paneles izquierdo y derecho de la Fig. 8a). En la región del $O1s$, como hemos dicho, no se observa traza alguna de señal. En cuanto a la región de $C1s$, se observa una señal principal, situada a 284.45 eV, ligeramente asimétrica por la zona de alta energía de enlace, y una señal satélite situada a 291.45 eV.

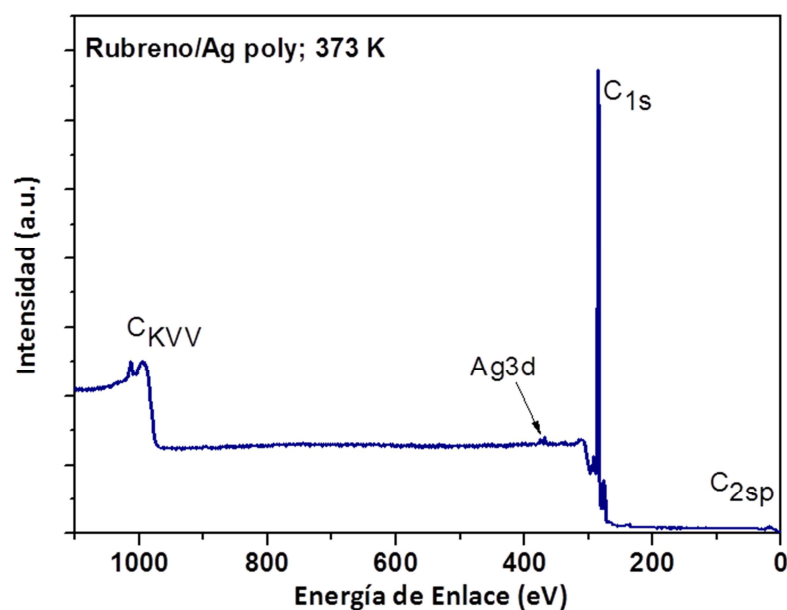


Figura 7. Espectro general de XPS de una película de rubreno de 20 nm de grosor nominal crecida sobre una lámina policristalina de Ag, a 373 K de temperatura.

Las posiciones de estas dos señales, su anchura a la altura media (fwhm) y la intensidad relativa del satélite frente a la principal, se encuentran recogidas en la Tabla1.

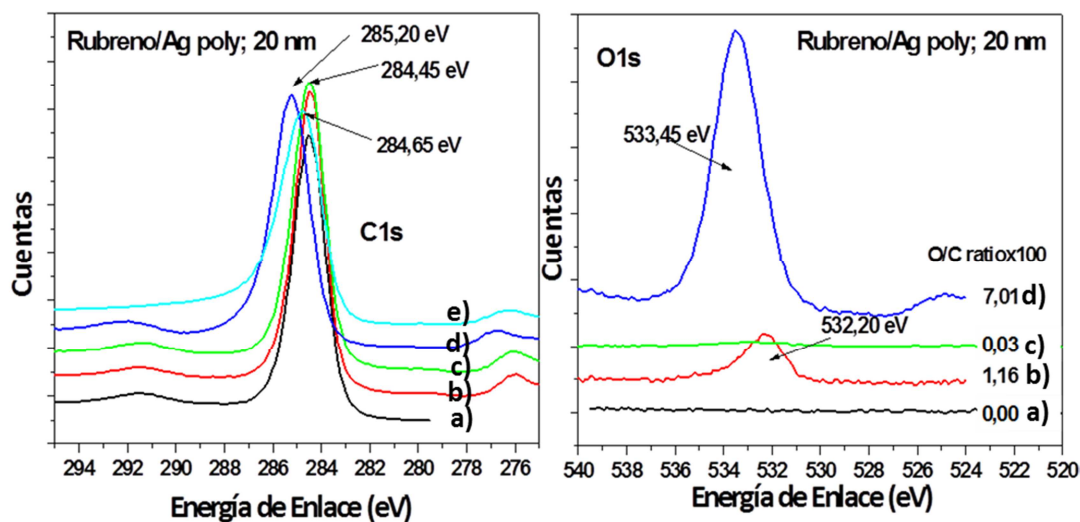


Figura 8. Espectros de las zonas de C1s (izquierda) y O1s (derecha) de una película de rubreno de 20 nm de grosor nominal de la Figura 7, sometida a los tratamientos sucesivos indicados: a) original, b) O_2 10^{-5} mbar, 300K, 15 horas, c) Vacío ($P < 10^{-5}$ mbar) a 398K durante 20 min, d) Irradiación con luz UV bajo 1 atm de O_2 y e) Bombardeo con iones He^+ de 500 eV durante 10 min.

Tabla 1: Resumen de las características espectrales de las señales principales de C1s y O1s de la película de rubreno de 20 nm de grosor nominal de la Figura 8., sometida a los tratamientos sucesivos allí indicados (ver texto). Se incluyen las posiciones de energía de enlace de las señales, anchuras a la altura media, relación de intensidades y separación entre señal principal y satélite del C1s. También, los porcentajes atómicos que se deducen de C y O y relación de intensidad entre ellos.

Tratamiento	C1s Posiciones (eV)	fwhm (eV)	Razón Sat./Pral.	Separación Sat.-Pral. (eV)	O1s Posición (eV)	Fwhm (eV)	%C (atm)	%O (atm)	razón O/C x100
Original	284,4	1,51	-	-	-	-	100	0	0
	291,64	2,64	0,05	6,91					
	284,4	1,32	-	-	532,24	2,11	98,85	1,14	1,16
O ₂ , 10 ⁶ mbar,300K,15horas	291,45	2,03	0,04	7,05	-	-	-	-	-
	284,49	1,49	-	-	532,6	4,23	99,97	0,03	0,03
	291,4	2,7	0,06	7	-	-	-	-	-
O ₂ , 1 atmosfera, 300K UV, 5min,	285,2	1,68	-	-	533,41	2,22	93,44	6,55	7,02
	292	2,03	0,05	685	-	-	-	-	-
	284,6	1,66	0	-	-	-	100	0	0

La señal satélite del C1s que se observa en estos espectros es característica de moléculas orgánicas con dobles enlaces conjugados, y es debida a un proceso denominado “shake up” [18]. En este proceso, algunos de los fotoelectrones emitidos desde los niveles 1s de los átomos de C pierden parte de su energía al inducir un tránsito electrónico entre orbitales ocupados y el nivel LUMO del sólido, en la misma molécula

donde radicaba el átomo que sufrió el proceso de fotoemisión. A medida que aumenta el número de enlaces π conjugados en una molécula, la separación entre orbitales de enlace y antienlace se acorta. Por ello, la separación del satélite al pico principal es de 7.3, 5.5, 4.4 y 4.0 eV para el benceno, pentaceno, coroneno y ovaleno, respectivamente [19]. Para el tetraceno puro, para el que no hemos encontrado datos en la bibliografía, cabe esperar una separación comprendida entre 7.3 y 5.5 eV. En el caso del rubreno, la separación energética observada en el espectro de XPS entre la señal principal del C1s y este satélite es de 6.91 eV (ver Fig.7). A la vista del diagrama de niveles de energía del rubreno sólido obtenido a partir de los datos de UPS y espectroscopía visible ultravioleta de películas de este material, presentado al final de la Introducción del Capítulo anterior, y que reproducimos nuevamente aquí (Fig.9), el satélite detectado podría ser fruto de un tránsito electrónico de tipo σ entre alguno de los orbitales σ (C-C) de la molécula y el LUMO. Existen 18 orbitales de tipo σ (C-C) del grupo tetraceno y 24 de los grupos fenilos, que en su conjunto, dan lugar en el espectro de UPS a una banda ancha centrada en torno a 6.85 eV de energía de enlace. Cabe esperar, por los argumentos ya indicados, que la energía de enlace de los orbitales moleculares σ (C-C) de los grupos fenilo sea superior a la de los orbitales moleculares de igual naturaleza del grupo tetraceno. Puesto que el LUMO está situado a +0.44 eV sobre el nivel de Fermi y la separación energética experimental observada entre la señal principal del C1s y el satélite es tan solo de 6.91 eV, hay que concluir que el “shake up” se debe a transiciones desde orbitales σ (C-C) del grupo tetraceno al LUMO.

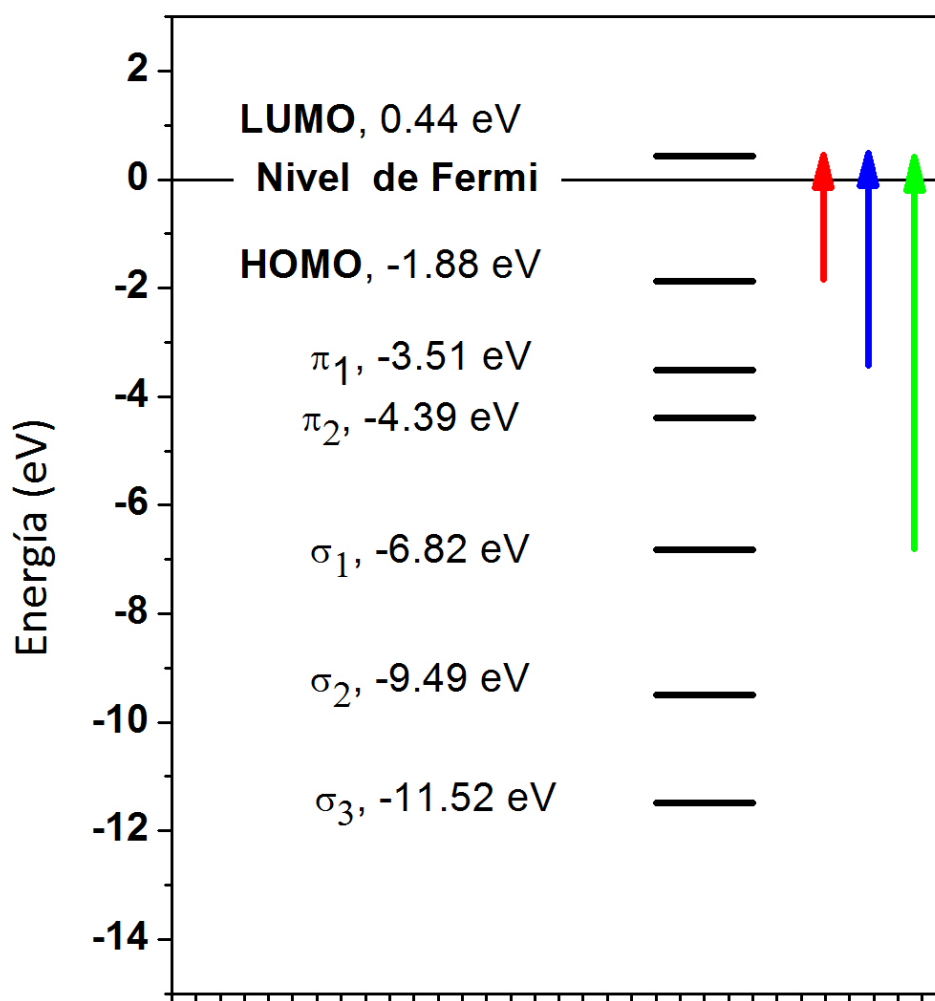


Figura 9. Diagrama energético de niveles electrónicos del rubreno sólido, deducidos de los espectros de UPS, UV-Visible y REELS de películas delgadas. Las transiciones señaladas con las flechas de color rojo y azul se detectan tanto por espectroscopía de absorción visible como por REELS, mientras que la transición señalada con la flecha de color verde sólo se detecta por REELS, dada su mayor energía. Salvo en los casos del HOMO y del LUMO, los demás orbitales representan en realidad grupos o familias de ellos, con energías muy próximas.

En cuanto a su intensidad, el pico satélite representa el 5.2% de la intensidad de la señal principal (ver Tabla 1). En este sentido, se debe notar que una excitación electrónica de tipo “shake up” es tanto más probable cuanto más ayude a reorganizar la carga dentro de la molécula y estabilizar la especie iónica formada en el proceso de fotoemisión, habiéndose propuesto diversos mecanismos para ello, tanto intra como intermoleculares. Respecto de los primeros, la intensidad del satélite shake up es muy sensible a la existencia de parejas donador-aceptor en la molécula. En este sentido, el grupo tetraceno tiene una elevada fuerza donadora. Respecto de los factores

intermoleculares, desempeñan un papel fundamental la polaridad de la molécula o su entorno próximo (sustrato, disolvente, etc.)[20][21]. En la Fig. 8 se incluye también el espectro de C1s de esta misma película tras su bombardeo iónico con He^+ de 500 eV de energía cinética, durante 10 min. Puede observarse como el satélite ha desaparecido por completo, como resultado de la rotura de la conjugación π provocada por este tratamiento.

Por su parte, la señal principal del espectro de C1s es, como se ha indicado, ligeramente asimétrica por la izquierda. Dicha asimetría está causada parcialmente por la existencia, en esa zona y oculta por la señal primaria, de otro satélite “shake up”, en este caso como resultado de la excitación electrónica desde el nivel HOMO al nivel LUMO (energía de la transición, ~ 2.32 eV). Finalmente, contribuye también a esta asimetría la pérdida de energía asociada a la excitación electrónica desde el nivel HOMO al Nivel de Fermi del sólido (energía de esta transición, 1.27 eV). En definitiva, dada la concurrencia de señales y su proximidad a la señal principal, no resulta posible, con la resolución espectral disponible, discernir entre estas señales satélites y la señal principal, y su presencia se traduce en una “cola” en la zona de alta energía de enlace del pico principal.

La película pristina de rubreno de 20 nm de grosor nominal anterior fue expuesta a una presión parcial de O_2 de 10^{-5} mbar durante 15 horas, a 300K de temperatura, al objeto de provocar su oxidación superficial. Como consecuencia, en el espectros de XPS de la misma se pasó a observar, además de las señales ya indicadas de C, las señales características principales de oxígeno: OKVV entre 785eV y 720 eV, O1s a 532.2 eV. El registro en detalle de las regiones de C1s y O1s y su deconvolución arrojan el resultado mostrado en la Fig. 8b) y recogido en el Tabla 1.

Como puede verse en la Fig. 8b) derecha, la incorporación de O1 ha dado lugar a una sola señal, relativamente ancha ($\text{fwhm}=2.11$ eV), y nítidamente asimétrica por la zona de alta energía de enlace, cuyo máximo se sitúa a 532.2 5eV de energía de enlace. En términos cuantitativos, la cantidad de átomos de oxígeno adsorbidos, frente a los de carbón, representa el 1.15%, lo que arroja una relación $\text{O/C}=1.16 \cdot 10^{-2}$. La relación que cabe esperar de una completa transformación del rubreno accesible por XPS a peróxido de rubreno es la que se desprende de su relación atómica en dicha molécula, 48:2, esto es, de $4.16 \cdot 10^{-2}$. Debemos concluir, por lo tanto, que solo una parte

de la rodaja superficial accesible por XPS, de unos 7.8 nm, ha sido transformada en peróxido de rubreno en estas condiciones. (Este grosor se ha estimado mediante la fórmula de Tamura et al. [22] para el cálculo del recorrido libre medio del fotoelectrón procedente del C1s, de 960 eV de energía cinética, al atravesar grafito).

Respecto de la señal de C1s, los cambios espectrales frente al material original son indiscernibles a simple vista, y hace falta recurrir a los datos contenidos en la Tabla 1 para percibirlos. Estos se manifiestan como un estrechamiento de la señal principal, que ahora tiene una anchura a la altura media de 1.32 eV, y una disminución en la intensidad relativa de la señal satélite, que pasa a representar el 3.7% de la señal principal. Estos cambios son compatibles con una destrucción parcial de la conjugación π en la nueva molécula, que mantendría no obstante inalterados un grupo naftaleno y 5 grupos fenilo.

A continuación, la película parcialmente oxidada se calentó en ultra alto vacío ($P \sim 10^{-8}$ mbar) hasta 398 K durante 20 min y, tras su enfriamiento a temperatura ambiente se volvió a registrar su espectro de XPS, con el resultado que reflejan la Fig. 8c) y la Tabla 1. La práctica totalidad de la señal de O1s ha desaparecido como consecuencia del calentamiento en vacío, salvo un residual del 0.03%, al tiempo que la señal de C1s recupera en esencia todas y cada una de las características propias de la muestra original, como prueban los datos numéricos recogidos en la Tabla 1. Queda patente, por tanto, que al menos en lo concerniente a la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, la oxidación del rubreno a temperatura ambiente y en la oscuridad es un proceso completamente reversible por evacuación en ultra alto vacío y a 398K.

Por último, la misma muestra anterior se expuso a 1 atmósfera de O_2 bajo irradiación simultánea con luz ultravioleta de $\lambda > 150$ nm, durante 20 min. Debemos notar que la alta energía de esta luz ultravioleta posibilita no solo la excitación electrónica de la molécula de rubreno, sino también la formación de O_3 en el interior del reactor a partir del O_2 , (esta reacción se produce con luz de longitud de onda $\lambda < 242$ nm). Las consecuencias de este tratamiento se reflejan con claridad en los nuevos espectros de fotoemisión: en la región del oxígeno se observa una señal relativamente simétrica, situada a 533.45 eV, cuya intensidad, en relación a la de C1s, es de $O/C = 0.07$. Por su parte, en el espectro de C1s se produce un desplazamiento de la señal principal hasta 285.2 eV y su ensanchamiento hasta 1.7 eV, mientras que se mantienen

la intensidad relativa del pico satélite en torno al 5% y su posición respecto al pico principal se acorta ligeramente, hasta 6.8 eV (ver Tabla.1). La proporción de oxígeno incorporado es casi del doble de la que cabría esperar de una oxidación del rubreno a peróxido, aun suponiendo que la misma afectase a toda la profundidad observada por XPS (7.8 nm). Como alternativa, este dato sugiere que se han formado varias moléculas de quinona (dicetonas cíclicas derivadas de los hidrocarburos aromáticos, como las benzoquinonas o las naftoquinonas) por cada molécula de rubreno inicial. Esta hipótesis es congruente con la posición en energía de enlace que ocupa la señal de O1s, propia de un grupo cetónico, y con el mantenimiento de la señal satélite “shake up” en el espectro de C1s derivada de la persistencia de dobles enlaces conjugados. Cabe añadir que el calentamiento posterior de esta muestra en condiciones de ultra alto vacío no regeneró la superficie inicial, aun cuando se fue subiendo de forma gradual la temperatura de evacuación desde temperatura ambiente hasta bastante más allá de los 393 K que fueron necesarios para descomponer el peróxido de rubreno. De hecho, hasta después de calentar varios minutos a 483 K no desapareció la señal de oxígeno, aunque también por entonces se produjo el resurgir de las señales de Ag procedentes del sustrato. Este último hecho prueba que no solo la capa externa alterada de la película de rubreno se estaba ya evaporando a esa temperatura tan alta, sino que también lo estaba haciendo el material subyacente.

Como se indicó al comienzo de este estudio, cada una de las situaciones experimentales se ha examinado tanto por XPS como por UPS. Se dispone, por tanto, de una secuencia de espectros de UPS que informan sobre la distribución y nivel de ocupación de los estados electrónicos del material desde el nivel de Fermi hasta una energía de enlace del orden de los 17 eV. La Fig. 10 recoge los espectros que reflejan la evolución del material original por exposición a oxígeno en la oscuridad y a 300K, y su posterior recuperación por evacuación en ultra alto vacío. Todos estos espectros, como los del experimento siguiente, se han calibrado en energía de enlace mediante la observación cuidadosa del nivel de Fermi del sustrato subyacente de plata (no mostrado en la figura), en películas de grosor nominal inferior a 1 nm. Y para la película de 20 nm, y en sus distintas situaciones, se ha supuesto que se mantiene la calibración realizada para la película extra fina anterior. Las distintas señales que aparecen en el material prístino se han designado correlativamente desde menor a mayor energía de enlace, con las letras A hasta F. Como ya se indicó en el Capítulo anterior, cada una de

las señales o picos corresponde a un orbital electrónico ocupado diferente, mientras que su intensidad es el reflejo de la densidad de estados ocupados y de la probabilidad de excitación de los mismos mediante la radiación He(I) (21-2 eV) empleada. La señal A que aparece a menor energía de enlace (1.88 eV) corresponde a electrones procedentes del orbital HOMO, localizado en el grupo tetraceno. Con mayor energía de enlace aparecen señales a B, (3.51 eV) y C (4.39 eV), debidas a electrones procedentes de orbitales π y las señales D (6.82 eV), E (9.49 eV) y F (11.48 eV), procedentes de orbitales σ tanto del grupo tetraceno como de los grupos fenilo de la molécula.

La exposición a O₂ a una presión de 10⁻⁵ mbar durante 15 horas, a 300K de temperatura, provoca un drástico cambio en el espectro de fotoemisión de electrones ultravioleta, con desaparición total de las señales A, B y C, procedentes de orbitales π del rubreno (Fig. 10b)). Tan solo permanece una débil señal en la zona de los 4-4.5 eV y señales también débiles en torno a 7 y 9.5 eV, que hemos denominado A', B' y C'. Todas ellas concuerdan bien tanto en posición como en intensidad con las obtenidas para el benceno en estado condensado [23]. El naftaleno presenta cinco señales en UPS, situadas en el entorno de los 8.1, 8.8, 9.95, 11.4 y 12.6 eV, que pueden variar de posición e intensidad según cuales sean sus sustituyentes y la posición de los mismos[24]. Por lo tanto, el espectro de la Fig. 10b) sugiere que toda la primera monocapa de rubreno se ha oxidado a peróxido de rubreno[23]. La mayor sensibilidad superficial del UPS frente al XPS explica la desaparición total de las señales propias del rubreno.

Los dos últimos espectros incluidos en la Fig.10, c) y d), son sin duda los mas relevantes de la serie, ya que corresponden con dos tratamientos correlativos de evacuación en ultra alto vacío, a 373 y 395 K, durante 15 min cada vez. Puede observarse como la forma característica del espectro original se recupera casi plenamente, salvo por la resolución, que es algo menor, a medida que se aumenta la temperatura de evacuación, y por un ligero desplazamiento hacia menor energía de enlace de los máximos de todas las señales, en -0.27 ± 0.07 eV. La recuperación casi exacta de la forma general del espectro está de acuerdo con la reducción del óxido de rubreno por evacuación a rubreno. El corrimiento espectral y la menor resolución (mayor anchura de las señales) podría ser resultado de una incorrecta calibración de la escala de energía de enlace, por desarrollo (o modificación en cualquier sentido) de

algún tipo de potencial eléctrico entre la película y el sustrato de plata, como fruto del tratamiento de calentamiento.

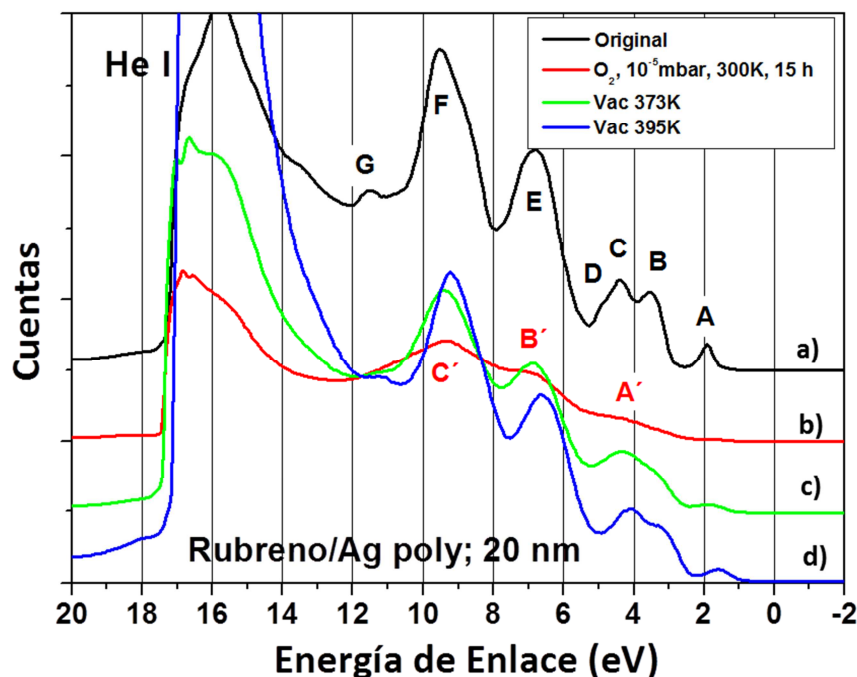


Figura 10. Espectros de de UPS (He(I)) de una película de rubreno de 20 nm de grosor nominal de la Figura 8, sometida a los tratamientos sucesivos indicados: a) original, b) O_2 10^{-5} mbar, 300K, 15 horas, c) Vacío ($P < 10^{-5}$ mbar) a 373K durante 20 min, d) Vacío ($P < 10^{-5}$ mbar) a 395K durante 20 min.

También podría ser consecuencia del dopado eléctrico (con oxígeno) de la capa de rubreno, que modificaría la naturaleza del contacto de la película con el sustrato [6][25]. No hay modo de averiguarlo, dado que no se observa señal residual de plata en el espectro de UPS (de HeI o de HeII) que permita verificar la posición del nivel de Fermi. En cualquier caso, la separación espectral entre el final de los espectros por la zona de alta energía de enlace (“cut off”) y el máximo de la señal A, pasa de ser 15.33 eV en la película original, a ser de 15.60 eV en la misma tras evacuación a 395K, exactamente igual valor al observado para el desplazamiento de los máximos de las 5 señales, lo que sugiere que todo es efectivamente debido a un efecto de carga o a un desplazamiento del nivel de Fermi.

De lo que no cabe duda es que las diferencias entre los espectros de UPS correspondientes a la muestra original (o evacuada a 395K) y a la oxidada son tan notorias y drásticas, y la recuperación al evacuar tan cercana al espectro original, que no

puede ser fruto de la casualidad, sino reflejo de la reversibilidad del equilibrio rubreno-óxido de rubreno. Finalmente, hay que señalar que por más que se repitió varias veces el tratamiento de evacuación a 395 K durante 15 min, no fue posible recuperar por completo la resolución medida para el rubreno pristino ni la posición original de las señales.

Antes de finalizar este Capítulo dedicado a la reactividad de las películas de rubreno frente al oxígeno, vamos a describir un experimento de oxidación de las mismas por activación con luz visible ($\lambda > 242$ nm). Como hemos visto en los apartados anteriores, la oxidación en oscuro y la fotooxidación con luz ultravioleta extrema del rubreno son dos reacciones que ya eran conocidas en la bibliografía. Al emplearse luz ultravioleta de $\lambda > 150$ nm, se posibilita la formación de radicales oxígeno y ozono en el interior del reactor, por fotólisis del O_2 , mientras que con el uso de luz visible de $\lambda > 242$ nm estas especies químicas, altamente oxidantes, estarían ausentes, y la reacción de fotooxidación, de producirse, implicaría exclusivamente a la molécula de rubreno como fotosensibilizador. La oxidación con luz visible no ha sido hasta ahora sugerida por ningún investigador, pero podría estar en el origen de la lenta y casi generalizada pérdida que se observa en la fotoluminiscencia de estas películas (ver mas adelante, en este mismo capítulo, el apartado dedicado a examinar la respuesta sensora del rubreno frente al O_2). Este estudio, como el inmediatamente anterior descrito, se ha llevado a cabo simultáneamente mediante XPS y UPS, siguiéndose el mismo procedimiento que se utilizó allí para calibrar los espectros sucesivos. Recordar que este procedimiento supone que la naturaleza del contacto eléctrico entre la película y el sustrato no se modifica con los distintos tratamientos.

En la Fig. 11 se representa la evolución de los espectros de C1s y O1s de una película de rubreno, de 20 nm de grosor, depositada sobre un sustrato de plata policristalina, cuando se expone a presiones bajas de oxígeno, a 10^{-4} , 10^{-1} y 1.6 mbar, a temperatura ambiente, e irradiación simultánea con luz visible ($\lambda > 242$ nm) que atraviesa una ventana de vidrio de 1 mm de grosor. Como puede verse en la Fig. 11 izquierda y en los datos incluidos en la Tabla 2, la mayoría de las características de señal de C1s se mantienen constantes. Solo se percibe con certeza un corrimiento en la posición de energía de enlace de la señal principal, desde 284.45 hasta 284.80 eV. No se observan modificaciones significativas en la posición o intensidad relativas del satélite “shake up” respecto de la señal principal.

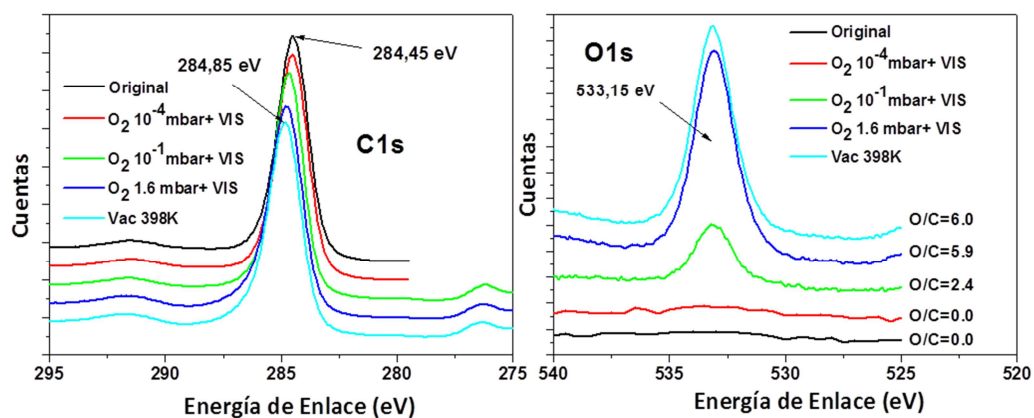


Figura 11. Espectros de las zonas de C1s (izquierda) y O1s (derecha) de una película de rubreno de 20 nm de grosor nominal, sometida a los tratamientos sucesivos indicados: a) original, b) luz visible bajo O_2 10^{-4} mbar, 300K, 20 min, c) luz visible bajo O_2 10^{-1} mbar, 300K, 20 min, d) luz visible bajo O_2 1.6 mbar, 300K, 20 min, e) Vacío ($P < 10^{-5}$ mbar) a 395K durante 20 min.

Tabla2 : Características espectrales de la película de rubreno de 20 nm de grosor nominal de la Figura 11., sometida a los tratamientos sucesivos allí indicados (ver texto). Posiciones de energía de enlace, anchura a la altura media, relación de intensidades y separación entre señal principal y satélite del C1s. Posición de energía de enlace de la señal de O1s, anchura a la altura media. Porcentajes atómicos de C y O y relación de intensidad entre los mismos,

Tratamiento	C1s Posición (eV)	fwhm (eV)	Razón Sat.-Pral.	Separación Sat.-Pral. (eV)	O1s Posición (eV)	fwhm (eV)	%C (atm)	%O (atm)	Razón O/C x100
Original	284,44	1,51	-	-	-	-	100	0	0
	291,35	2,64	0,05	6,91	-	-	-	-	-
O ₂ , 10 ⁻¹ mbar + vis	284,66	1,45	-	-	533,02	2,06	97,65	2,34	2,40
	291,6	2,62	0,05	6,94	-	-	-	-	-
O ₂ , 1,6mbar + vis	284,75	1,58	-	-	533,03	2,05	94,45	5,54	5,87
	291,6	2,53	0,05	6,58	-	-	-	-	-
Vacío 398K	284,8	1,55	-	-	533,1	2,04	94,32	5,67	6,01
	291,8	2,22	0,05	7	-	-	-	-	-

Mientras, en la señal de O1s, se observa nítidamente que para $P_{O_2} \geq 10^{-1}$ mbar se produce la incorporación gradual de este elemento a la superficie de la película, con la aparición de una señal muy simétrica situada a 533.15 eV de energía de enlace. La separación energética entre la señal de C1s y la de O1s es de 248.3 eV, valor que coincide dentro del margen de error con el observado en el experimento anterior llevado a cabo por irradiación con luz ultravioleta (248.25 eV), por lo que la diferencia observada en términos absolutos por la posición de las señales en ambos experimentos podría estar causada por una incorrecta calibración de la escala de energía de enlace. La relación atómica O/C que se alcanza a la presión de 1.6 mbar es también prácticamente igual, 0.059, a la obtenida en el experimento con luz ultravioleta, 0.06, si bien allí la iluminación se realizó bajo 1 atmósfera de O_2 . Hay que concluir, por tanto, que desde el punto de vista de la técnica de XPS, el producto de la oxidación del rubreno bajo irradiación ultravioleta o visible es el mismo. Además, y a diferencia de cuando la oxidación transcurre en oscuro, tampoco en este caso se logra revertir a la situación original mediante calentamiento hasta 398 K en condiciones de ultra alto vacío, como demuestra el espectro d) de la derecha de la Fig. 11.

A una conclusión idéntica se llega tras examinar el proceso de oxidación con luz visible mediante la técnica de UPS. En la Fig.12 se reproduce una serie de espectros sucesivos en los que se ha ido aumentando la presión parcial de oxígeno durante las exposiciones a la luz visible, desde 10^{-6} mbar hasta 1.6 mbar. Los tiempos de exposición han sido, como en ocasiones anteriores, de 20 min cada uno. Entre la situación original y la correspondiente al tratamiento bajo 10^{-1} mbar, la estructura electrónica de la capa se modifica muy ligeramente. Todas las señales espectrales características del rubreno condensado se van haciendo ligeramente más anchas, pero no lo suficiente como para que deje ninguna de ser nítidamente discernible. También, y ya desde presiones de oxígeno tan bajas como 10^{-4} mbar, se produce un paulatino corrimiento de todo el espectro hacia menores energías de enlace, hasta alcanzar un valor absoluto de -0.16 eV tras el tratamiento a 10^{-1} mbar. Si atendemos a la posición que adopta el extremo izquierdo del espectro, o “cut off”, vemos que también aquí se produce el mismo corrimiento de -0.16 eV, y que la separación energética entre este punto extremo y el máximo de la banda A se mantiene constante en 15.38 ± 0.04 eV. Podemos afirmar, por tanto, que entre 10^{-6} y 10^{-1} mbar de O_2 , la estructura electrónica de la capa se corresponde esencialmente con la del rubreno, a pesar de que, como indicó

el XPS, ya se había incorporado tras el tratamiento a 10^{-1} mbar suficiente oxígeno ($O/C=0.024$) como para constituirse del orden de una monocapa de productos de oxidación (peróxido de rubreno o quinonas).

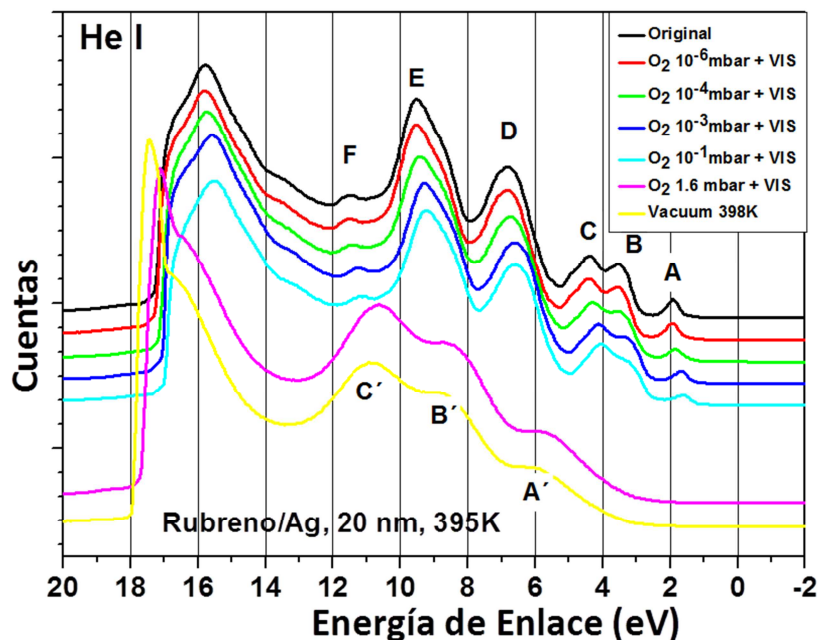


Figura 12. Espectros de de UPS (He(I))de una película de rubreno de 20 nm de grosor nominal sometida a los tratamientos sucesivos indicados: a) original, b) luz visible bajo O_2 10^{-6} mbar, 300K, 20 min; c) luz visible bajo O_2 10^{-4} mbar, 300K, 20 min; d) luz visible bajo O_2 10^{-3} mbar, 300K, 20 min; e) luz visible bajo O_2 10^{-1} mbar, 300K, 20 min; f) luz visible bajo O_2 1.6 mbar, 300K, 20 min; y g) Vacío ($P < 10^{-5}$ mbar) a 398K durante 20 min.

Es necesario elevar la presión de oxígeno hasta 1.6 mbar para que el tratamiento de iluminación con luz visible destruya la estructura electrónica propia del rubreno (espectro f) de la Fig.12). Y la forma de este nuevo espectro, constituido por solo tres señales anchas situadas a 5.5, 8.5 y 10.5 eV, es muy semejante a la del obtenido en la oxidación a 1 atmósfera en la oscuridad (curva b) de la Fig.12), si bien allí las posiciones eran aproximadamente 0.5 eV menores. En primera aproximación podría decirse que se corresponde con el mismo producto de oxidación, y que el corrimiento observado responde solo a un defecto de calibración. Sin embargo, cuando en esta situación se calienta la muestra a 398 K en condiciones de alto vacío pretendiendo la regeneración del material, ésta no se consigue, a diferencia de lo que ocurriría cuando la oxidación se había llevado a cabo en ausencia de luz. Ni el oxígeno incorporado se elimina, como demuestra el XPS, ni la estructura electrónica de la banda de valencia

característica del rubreno vuelve a reaparecer (espectro g) de la Fig.12), por más que se prolongue el tratamiento de calefacción.

III.3. Estudio de la respuesta sensora de películas de rubreno mediante fluorescencia visible.

Los espectros de fotoluminiscencia de las películas de rubreno preparadas por nosotros, en cualquiera de los sustratos empleados y condiciones, y medidas a temperatura ambiente, son muy semejantes. Como ejemplo, en la Fig.13 se reproducen una selección de los mismos, tras su normalización en altura, tanto de películas depositadas sobre SiO₂ (izquierda) como depositadas sobre ITO (derecha), a diversas temperaturas de deposición. Todos ellos se caracterizan por la presencia de una banda intensa y ancha situada entre 2.22 y 2.19 eV, y un hombro situado en el entorno de 2.04 eV. A grandes rasgos, esta es la forma general característica de soluciones diluidas de rubreno en disolventes orgánicos[26], de películas amorfas [27], y de muestras pulverulentas policristalinas constituidas por cintas triclinicas, o hexágonos y rombos monoclinicos, sin orientación preferencial. En ningún caso hemos medido espectros donde la banda de mayor energía tenga intensidad menor o comparable a la de la banda de menor energía, como cabría esperar en el supuesto de estar ante policristales ortorrómbicos.

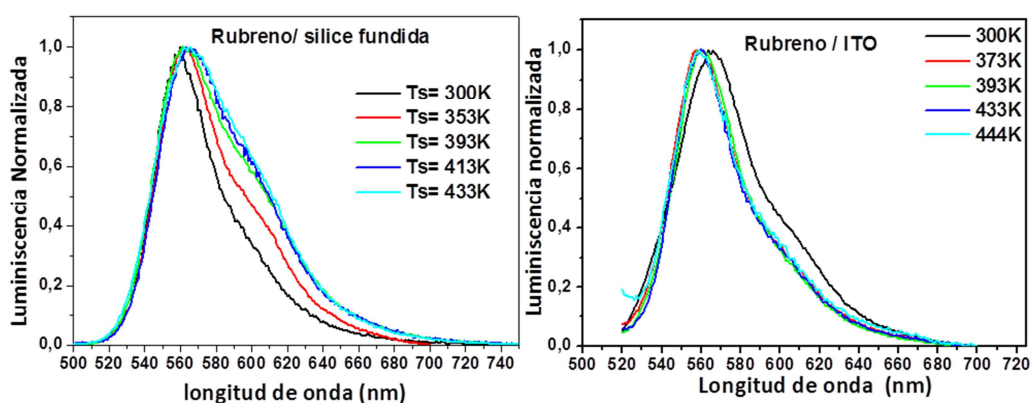


Figura 13. Espectros de emisión ($\lambda = 490$ nm) normalizados, de películas de rubreno depositadas a las temperaturas indicadas. Izquierda, sobre sobre SiO₂; derecha: sobre ITO.

Pero con ser muy parecidos entre sí, los espectros de fotoluminiscencia no son idénticos. En el caso de las películas depositadas sobre SiO₂ se observa, a medida que aumenta la temperatura de deposición, un ligero corrimiento de la posición de la señal

principal hacia menores energías (desde 2.215 inicialmente hasta 2.195 eV) y un aumento paulatino de la intensidad de señal de baja energía, que se traduce en un ensanchamiento general del espectro. Por contra, en las películas depositadas sobre ITO los espectros se desplazan con la temperatura de preparación en sentido inverso, aumentando su energía desde 2.192 eV hasta 2.215 eV, mientras que la señal secundaria mantiene su intensidad relativa. Comparados con los datos de la bibliografía, las posiciones de las señales están más próximas al valor observado para capas amorfas (2.205 eV[27], y disoluciones orgánicas (2.215 eV en cloroformo [26]), 2.25 eV en ciclohexano [27], que a los valores reportados de microcristales monoclinicos (2.16 eV) y triclinicos (2.15 eV) [26], lo que está de acuerdo con la delgadez de las películas y su interacción con el sustrato.

Aunque la interpretación de los espectros de fotoluminiscencia de sólidos moleculares no es asunto trivial, se podría inferir, a la vista de los datos microestructurales presentados en el capítulo anterior, que la evolución espectral observada sobre SiO₂ es la esperada de la paulatina cristalización y crecimiento en el tamaño de los agregados que se produce en estas capas al aumentar la temperatura de deposición. Por su parte, el comportamiento sobre ITO al aumentar la temperatura de preparación podría ser consecuencia del continuo adelgazamiento de la película y del predominio de las interacciones con el sustrato.

Las películas anteriores se han ensayado como posibles sensores de oxígeno. Para ello, se ha seguido la evolución de la altura del máximo del espectro de fotoluminiscencia frente al tiempo y para dos situaciones ambientales extremas: vacío de 10⁻² mbar y presión atmosférica de oxígeno puro. Las muestras se han estado irradiado de forma continua con luz de 490 nm, 2.53 (eV), y la composición de la atmósfera se ha variado repetidamente entre las dos situaciones citadas. Nótese, por lo tanto, que de acuerdo con los resultados del apartado anterior, el mero seguimiento de la señal de fluorescencia a lo largo del tiempo, en presencia de oxígeno, podría estar facilitando la fotooxidación del material, como consecuencia de la iluminación con la luz de excitación, de 490 nm. Los resultados de estos experimentos se recogen en la Fig. 14 normalizados a la intensidad inicial (t=0s). Cualquiera que sea el sustrato y las condiciones de preparación de la lámina, la altura de la señal de fotoluminiscencia disminuye de forma brusca cuando las películas se exponen a una atmósfera de oxígeno, y vuelven a aumentar, también bruscamente, cuando se bombea el oxígeno de la cámara

de reacción. También se ha comprobado, en experimentos adicionales no reproducidos aquí, que la disminución de la señal causada por el oxígeno depende de la presión parcial de éste, sin que la disminución esté saturada a una atmósfera de presión.

En la Fig. 14, se observa también que para cualquiera de los dos sustratos ensayados, las variaciones de intensidad de la fotoluminiscencia con las condiciones atmosféricas extremas es tanto más acusada cuanto más baja es la temperatura de preparación de la lámina, lo que está de acuerdo con la mayor accesibilidad del oxígeno a las moléculas de rubreno, derivado de su menor grado de cristalinidad.

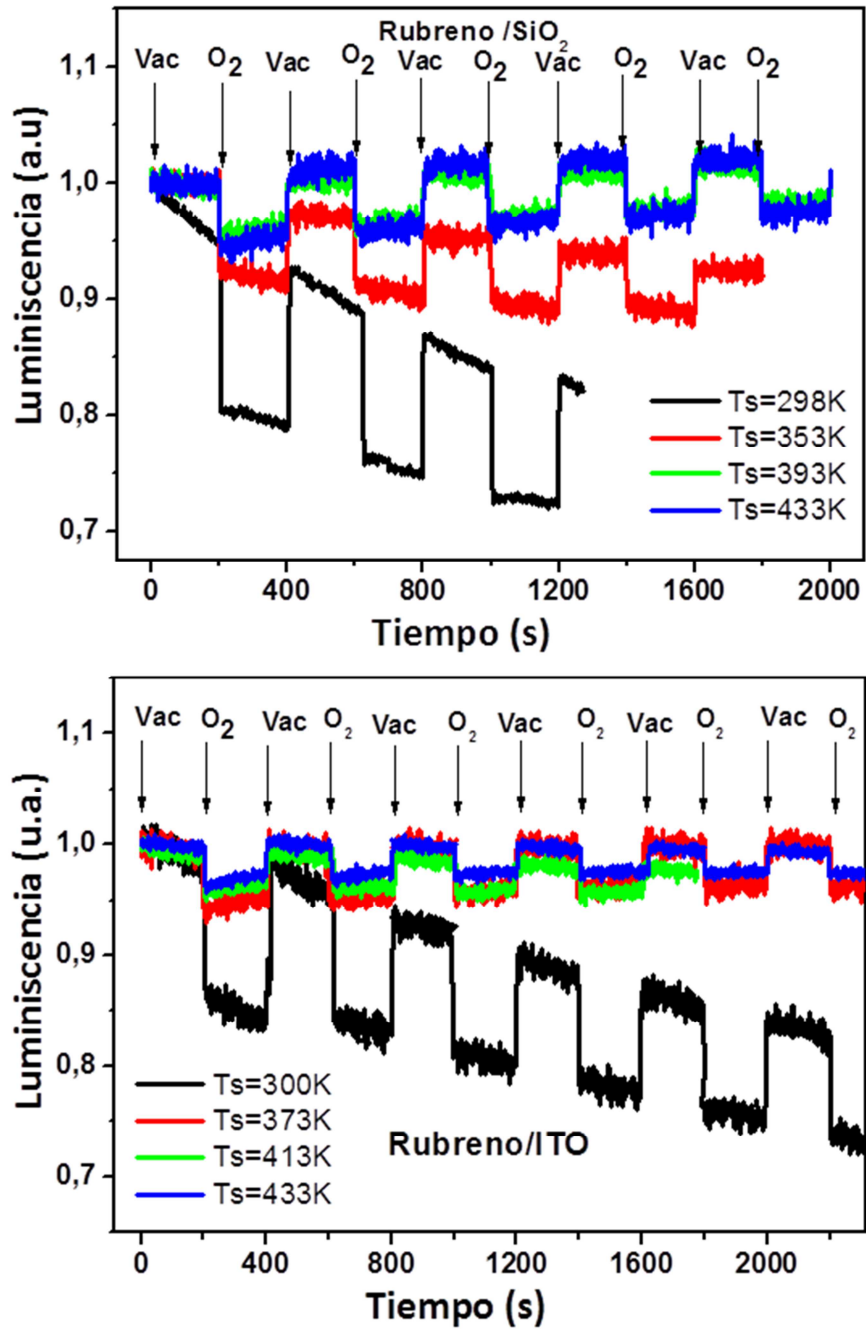


Figura 14. Evolución temporal de la altura de la señal principal de fotoluminiscencia de películas nanométricas de rubreno depositadas a temperaturas crecientes sobre: SiO₂ (superior) y ITO (inferior). Las flechas indican los instantes en que se alterna la composición de la fase gaseosa entre vacío (10^{-2} mbar) y 1 atmósfera de O₂.

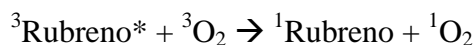
Por otro lado, la respuesta en condiciones estables de composición atmosférica, ya sea vacío o 1 atmósfera de presión de oxígeno, no es constante, sino que evoluciona con el tiempo de manera diversa, según cual sea la naturaleza del sustrato y la temperatura de preparación. En este sentido, cuando la variación de la respuesta sensora

es mas grande (entre el 10 y 20%, ambas muestras preparadas a temperatura ambiente y muestra sobre SiO₂ a 353K), la intensidad de la señal de fotoluminiscencia bajo condiciones externas constantes disminuye con el tiempo, tanto en vacío como en presencia de oxígeno. En otras palabras, las películas mas sensibles a los cambios composicionales de la fase gaseosa son también mas inestables en el tiempo.

Por contra, cuando la amplitud de la respuesta sensora es inferior al 10%, ésta se mantiene prácticamente estable en el caso de estar soportada sobre SiO₂, tanto en vacío como en O₂, mientras que si está soportada sobre ITO, la fotoluminiscencia tiende a aumentar levemente en presencia de oxígeno, una vez superada la brusca disminución inicial provocada por el paso de vacío a oxígeno. Esta diferencia de comportamiento entre películas soportadas sobre SiO₂ e ITO podría tener su origen en la diferente microestructura que adopta el depósito de rubreno en uno y otro sustrato.

Cabe preguntarse sobre cuáles son las razones que explican el comportamiento sensor de estas películas y sobre cuál o cuáles son los mecanismos subyacentes al mismo. En este sentido, se nos ocurren al menos 3 procesos implicados:

- a) El primero proceso debe explicar la variación brusca de la luminiscencia al pasar de vacío a oxígeno y viceversa. A este respecto, es harto conocido que la molécula de oxígeno[28], que en estado fundamental tiene una configuración de triplete, ejerce un efecto de bloqueo o “quenching” de la fluorescencia de moléculas excitadas en estado triplete, al reaccionar con ellas con formación de oxígeno en estado singulete, de acuerdo con el siguiente esquema:



- b) El segundo proceso que coexiste con el anterior, es el equilibrio de la reacción de oxidación (y fotooxidación) del rubreno:



que permitiría explicar tanto la disminución lenta de la señal de fotoluminiscencia con el tiempo de exposición en oxígeno, como el ligero incremento que sufren las muestras más cristalinas depositadas sobre SiO₂ cuando se mantienen en vacío.

- c) Es necesario recurrir a un tercer proceso para justificar la perdida de luminiscencia de las películas amorfas en vacío de 10⁻² mbar, tanto sobre SiO₂

como ITO, a lo largo del tiempo. Al ser este proceso de desactivación comparable en magnitud al observado en presencia de oxígeno en estas mismas muestras, no es razonable asociarlo a una reacción de oxidación por el oxígeno residual. Como alternativa, podría pensarse en un cambio microestructural de las películas amorfas de rubreno, que irían cristalizando durante el experimento por activación térmica.

En resumen, a efectos prácticos, el conjunto de muestras hasta ahora preparadas adolecen de falta de estabilidad frente a la oxidación (caso de las preparadas a temperatura ambiente) o de una escasa respuesta (caso de aquellas preparadas a mayor temperatura). Y la mejora en la estabilidad frente a la oxidación irreversible, mediante aumento de la cristalinidad, lleva asociada una pérdida de sensibilidad, previsiblemente por disminución del área superficial. Ante esta situación, nos planteamos que existía una posibilidad de lograr una mejoría en la cristalinidad sin provocar un aumento en el tamaño de los cristalitos, si el material sensible, en este caso rubreno, se deposita en el interior de los poros vacíos de un sustrato poroso y transparente, de modo que las paredes de los poros actúen limitando el crecimiento de los cristalitos cuando el sistema se calienta para mejorar la cristalinidad. Para confirmar dicha posibilidad, se prepararon películas de SiO_2 poroso, mediante la técnica de GLAD y se infiltraron con cantidades crecientes de rubreno, llevando a cabo el proceso de infiltración a 423 K, tal y como se ha descrito en el apartado de métodos de este mismo capítulo.

En la Fig. 15 se recogen fotografías de SEM de la superficie externa de estas películas porosas tras la infiltración en ellas de cantidades crecientes de rubreno. Las cantidades nominales depositadas han sido de 20, 60, 80 y 100 nm. En las fotografías correspondientes a las tres primeras preparaciones se observa siempre una misma microestructura superficial, que es la característica de estas películas porosas de sílice, sin que se aprecie motivo o agregado alguno que pueda adscribirse al rubreno depositado sobre ellas. De hecho, la confirmación de su existencia proviene de su observación óptica, como veremos a continuación, y de su coloración débilmente rojiza. Por el contrario, en el caso de la última preparación, con 100 nm de rubreno nominales, se aprecia un depósito denso y continuo de fibras alargadas de rubreno, de hasta 2 micras de longitud y 0.2-0.3 micras de diámetro, apiladas a lo largo de direcciones preferentes, que cubre por completo la superficie de la película de SiO_2 porosa.

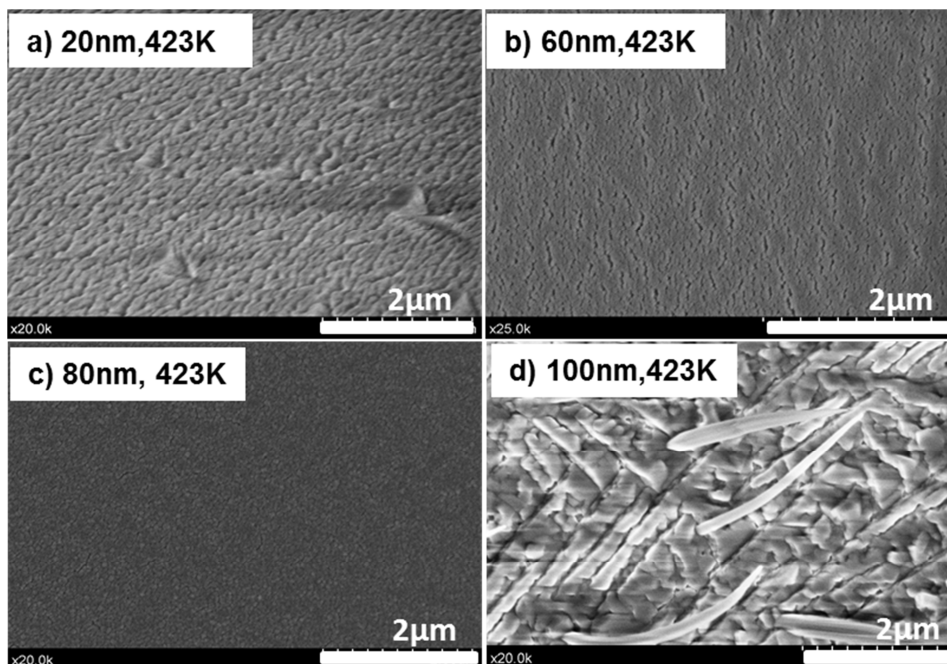


Figura 15. Microfotografías SEM de películas de rubreno depositadas a 423 K sobre una lámina de SiO₂ columnar GLAD-60°, de 300nm de grosor, con grosores nominales de rubreno crecientes: a) 20 nm , b) 60 nm y c) 80 nm. y d) 100 nm

La evidencia de la presencia de rubreno en las tres primeras preparaciones se obtiene, como ya se ha adelantado, visualmente, y se cuantifica mediante espectroscopía de absorción y fotoemisión de luz visible. En la Fig. 16 se reproducen los espectros visibles de las muestras de 20, 60, 80 y 100 nm de grosor nominal de rubreno, para las tres primeras de las cuales no se observaba depósito alguno mediante microscopía SEM, tras su deconvolución y ajuste mediante 4 bandas simétricas.

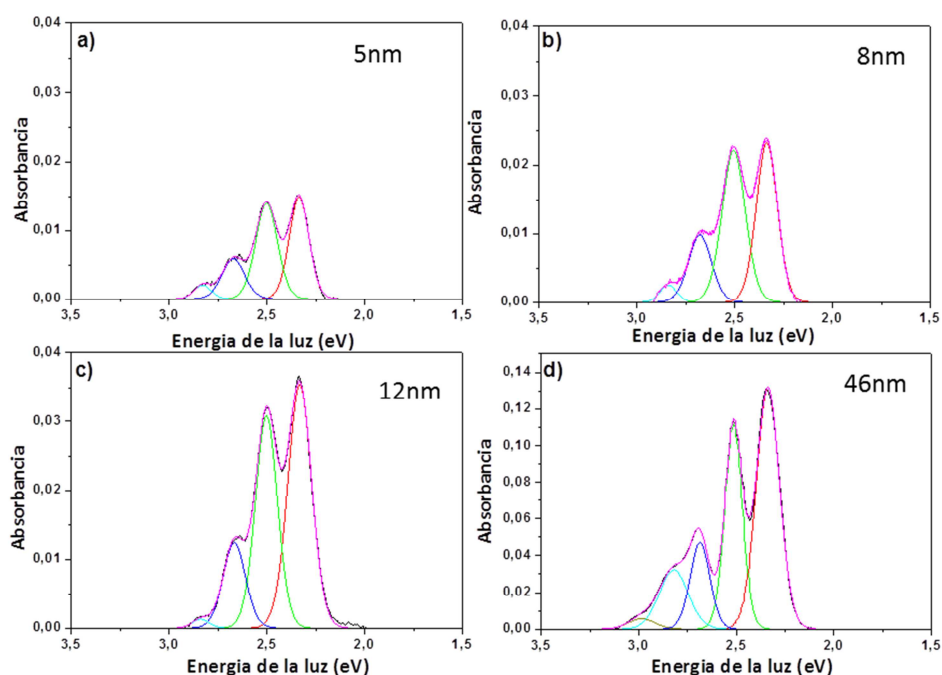


Figura 16. Espectros de Absorción UV-visibles de películas de rubreno depositadas sobre SiO₂ columnar GLAD-60°, a 423 K, con grosores nominales crecientes: a) 20 nm , b) 60 nm , c) 80 nm. y d) 100nm. Nótese el cambio de escala para 100 nm.

Sus parámetros de ajuste se recogen en la Tabla 3. La forma de las bandas (gaussianas simétricas), su posición en energía, su anchura a la altura media y su intensidad relativa se aproximan a lo observado para las películas superficiales de rubreno sobre sílice, descritas en el capítulo anterior. De la intensidad global de todas las señales se puede estimar las cantidades de rubreno que efectivamente se han incorporado al sustrato. Estas han sido, en términos de película densa de rubreno, de 5, 8 y 12 nm, respectivamente. Estos valores son sustancialmente inferiores a los nominales (espesores depositados simultáneamente sobre la balanza de cuarzo, a temperatura ambiente), y reflejan la dificultad para lograr la infiltración del vapor en el interior de la película porosa de sílice. La elevada temperatura de preparación, 423K, necesaria para favorecer la movilidad de las especies a infiltrar y mejorar su cristalinidad, favorecen sin duda también su reevaporación. La preparación realizada con 100 nm de espesor nominal, donde ya si se observa depósito en el exterior de la lámina de sílice porosa, tiene en realidad un depósito de 46 nm de espesor, según estimaciones a partir del espectro de absorción.

Tabla 3. Posición energética (E), intensidad relativa (I) y anchura a la altura media (fwhm) de cada una de las bandas empleadas en el ajuste de los espectros visibles de películas de rubreno sobre SiO₂-60°(GLAD).

Rubreno /SiO ₂ -60° (GLAD), Temperatura de deposición, 423K.												
Espesor (nm)	Banda A			Banda B			Banda C			Banda D		
	E(eV)	I (%)	Fwhm (eV)	E(eV)	I (%)	Fwhm (eV)	E(eV)	I (%)	Fwhm (eV)	E(eV)	I (%)	Fwhm (eV)
5	2.33	38,30	0,12	2.50	39,54	0,13	2.67	17,58	0,13	2.82	4,58	0,10
8	2.33	38,55	0,12	2.50	40,44	0,14	2.66	17,37	0,14	2.83	3,28	0,10
12	2.33	46,21	0,14	2.50	37,22	0,13	2.66	15,35	0,13	2.84	1,21	0,10
46	2.32	43,12	0,14	2.50	28,35	0,10	2.66	13,15	0,12	2.84	13,21	0,12
										2.98	2,18	0,16

En cualquier caso, de la comparación de estos espectros con las microfotografías de la superficie de las muestras, queda demostrado que hasta la muestra de 80 nm nominales, el rubreno se halla exclusivamente infiltrado en el interior de los poros de la película huésped de SiO₂, que era el primer requisito que se pretendía obtener en su preparación. Por su parte, cuando se evaporaron 100 nm nominales, el exceso de material ha condensado en la superficie externa. El volumen de poros inicialmente vacíos estimado para las películas huésped de SiO₂ es de 35%, calculado a partir de su índice de refracción[29].

Además de sus espectros de absorción visible, de estas películas se ha medido también los correspondientes espectros de fotoluminiscencia. El resultado se reproduce en la Fig.17. Como puede verse, se observan en ellos una señal intensa, situada en torno a 2.20 eV, y un hombro situado aproximadamente a 2.06 eV, valores que son plenamente coincidentes con los encontrados para películas externas de rubreno sobre sílice ya descritos en este mismo capítulo (ver más arriba).

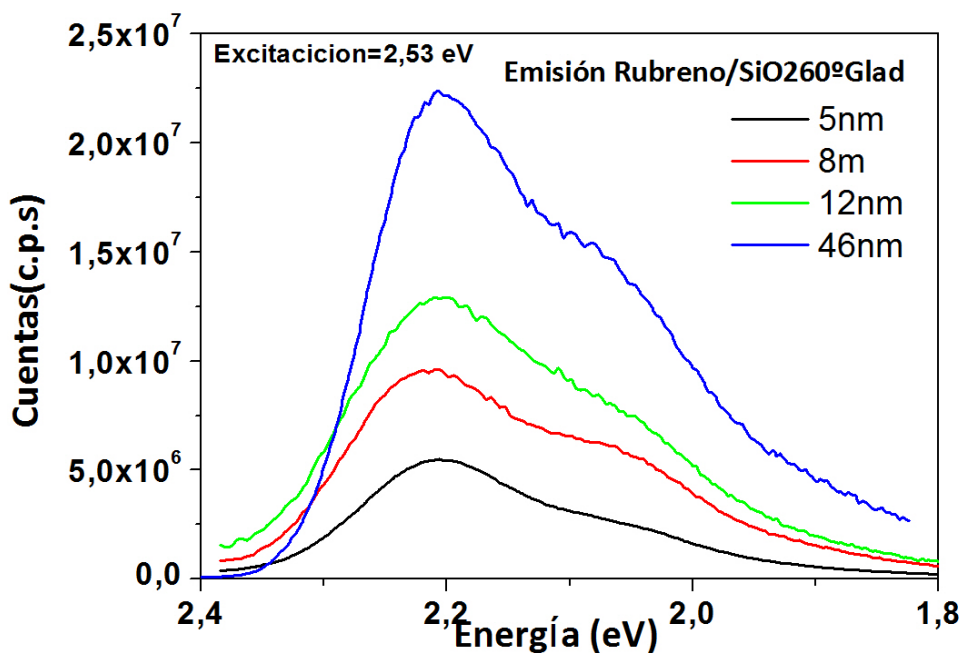


Figura 17. Espectro de Fluorescencia UV-visible de cuatro películas de rubreno de los espesores indicados, infiltradas a 423 K en película columnares de SiO₂.GLAD-60°.

Cuando con las muestras anteriores se realiza el ensayo de respuesta sensora al oxígeno, se encuentra el resultado que se reproduce en la Fig.18. La intensidad de la luminiscencia sigue variando de manera brusca al cambiar la composición de la fase gaseosa desde vacío (10^{-2} mbar) a O_2 (1 atmósfera), y lo hace en un 18%, valor que es plenamente comparable al obtenido para las películas amorfas más sensibles preparadas sobre sílice. Esto demuestra que el gas fluye sin dificultad a través de la estructura de poros hasta alcanzar la superficie o la proximidad de las partículas de rubreno infiltradas, y que la superficie específica de éstas sigue siendo elevada a pesar de estar embutidas en los poros de la matriz hospedadora, lo que es sin duda un buen resultado. Pero lo más destacado del experimento es que ahora la intensidad de la luminiscencia se mantiene sumamente constante, tanto bajo vacío como en presencia de oxígeno, más estable incluso que en el caso de muestras depositadas sobre SiO_2 o sobre ITO a temperaturas comparables o superiores. En otras palabras, el comportamiento sensor de las películas infiltradas reúne las características positivas de las películas muy dispersas (alta sensibilidad) y de las películas muy cristalinas (alta estabilidad).

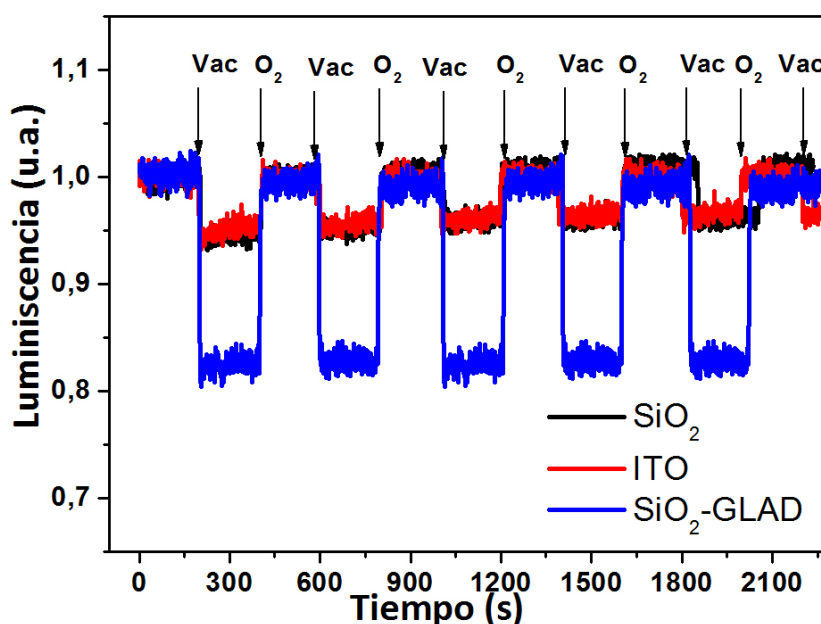


Figura 18. Evolución temporal de la altura de la señal principal de fotoluminiscencia de películas nanométricas de rubreno depositadas sobre SiO_2 e ITO a 393K, y sobre SiO_2 -60°-GLAD a 423K.

IV.CONCLUSIONES.

En el presente capítulo de la Tesis Doctoral, que aborda el estudio de la reactividad frente al oxígeno y la respuesta sensora de diversas películas de rubreno, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- 1.-Se ha demostrado que las películas de rubreno se oxidan a peróxido de rubreno, por exposición a la atmósfera ($P_{O_2} = 210$ mbar), a temperatura ambiente y en la oscuridad.
- 2.-Esta reacción de oxidación en la oscuridad es tanto más rápida cuanto más delgadas y más amorfas sean las películas.
- 3.-En el proceso concurren dos mecanismos cinéticos. El primero de ellos, más rápido afecta a unos pocos nanómetros de grosor equivalentes. El segundo de ellos se mantiene hasta la total oxidación del material, y sigue una cinética de difusión.
- 4.-La oxidación en oscuro, bajo 10^{-5} mbar de presión de oxígeno, conduce a la formación de una película externa de peróxido de rubreno, de al menos una monocapa completa de grosor, como prueban los datos de XPS y UPS. Así mismo, este estudio demuestra que el peróxido de rubreno revierte plenamente en rubreno por calentamiento en ultra alto vacío, ($P < 10^{-10}$ mbar O_2), a 398K.
- 5.-La reacción del rubreno con oxígeno bajo irradiación, tanto si esta se realiza con luz ultravioleta (de $\lambda > 150$ nm), como si se lleva a cabo con luz visible (de $\lambda > 242$ nm), conduce a la formación de compuestos aromáticos del tipo quinona. Estos productos de oxidación no revierten en rubreno por calentamiento en ultra alto vacío ($P < 10^{-10}$ mbar O_2), cualquiera que sea la temperatura empleada, (necesariamente inferior a la temperatura de evaporación de las propias películas, $T < 483$ K).
- 6.-Las películas de rubreno preparadas sobre SiO_2 y ITO presentan espectros de emisión que descartan que estén constituidos por policristales ortorrómbicos. Los espectros de emisión de las películas soportadas sobre SiO_2 son compatibles con materiales amorfos, mientras que los de las soportadas sobre ITO son compatibles con microcristales monoclónicos o triclónicos.

7.-Las películas de rubreno, ya sean depositadas sobre SiO_2 o sobre ITO, pueden emplearse como sensores fluorescentes de la presencia o ausencia de oxígeno en fase gaseosa: la presencia de oxígeno disminuye la fluorescencia y su ausencia la exalta.

8.-Las características básicas de la respuesta sensora frente al oxígeno gas (sensibilidad, reversibilidad, estabilidad) dependen fuertemente de la microestructura de las mismas, de la composición de la fase gaseosa y de la naturaleza del sustrato.

9.-Cuanto más imperfectas estructuralmente sean las películas de rubreno (más delgadas y menos cristalinas) mayor es su sensibilidad frente al O_2 , pero menores son su estabilidad y su reversibilidad.

10.-Se ha logrado infiltrar vapores de rubreno y condensar partículas sólidas de este material dentro de los poros vacíos de películas delgadas transparentes de SiO_2 .

11.-Las películas de SiO_2 infiltradas de rubreno presentan respuesta sensora fluorescente frente al oxígeno gaseoso.

12.-La sensibilidad y la estabilidad sensora de las películas infiltradas mejoran a las observadas en películas no infiltradas del mismo material.

V. Bibliografía

- [1] Y. Harada, T. Takahashi, S. Fujisawa and T. Kajiware, "Application Of Photoelectron Spectroscopy To The Study Of Photochemical Reactions Of Solids. Photooxidation Of Rubrene(5,6,11,12-Tetraphenylnaphthacene)," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 62, no. 2, pp. 2–5, 1979.
- [2] M. Kytka, A. Gerlach, F. Schreiber and J. Kováč, "Real-time observation of oxidation and photo-oxidation of rubrene thin films by spectroscopic ellipsometry," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 13, p. 131911, 2007.
- [3] D. Käfer and G. Witte, "Growth of crystalline rubrene films with enhanced stability," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 7, no. 15, pp. 2850–2853, 2005.
- [4] E. Fumagalli, L. Raimondo, L. Silvestri, M. Moret, A. Sassella and M. Campione, "Oxidation Dynamics of Epitaxial Rubrene Ultrathin Films," *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 13, pp. 3246–3253, Jul. 2011.
- [5] O. Mitrofanov, C. Kloc, T. Siegrist, D. V. Lang, W. Y. So and A. P. Ramirez, "Role of synthesis for oxygen defect incorporation in crystalline rubrene," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 21, p. 212106, 2007.
- [6] J. Hamer, *1,4-cycloaddition reactions the Diels-Alder reaction in heterocyclic syntheses*. New York,: Academic Press,, 1967.
- [7] E. Frankevich, B. Rumyantsev and V. Lesin, "Magnetic field effect on the thermostimulated chemiluminescence of photoperoxidized rubrene," *J. Lumin.*, vol. 11, pp. 91–106, 1975.
- [8] J.R. Sánchez-Valencia, "Fabricación de láminas delgadas mixtas nanoestructuradas con funcionalidad óptica y fotónica," Universidad de Sevilla, 2010.
- [9] O. Mitrofanov, D. V. Lang, C. Kloc, J. M. Wikberg, T. Siegrist, W.Y. So, M. a. Sergent and A. P. Ramirez, "Oxygen-Related Band Gap State in Single Crystal Rubrene," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 16, p. 166601, Oct. 2006.
- [10] O. Mitrofanov, "Near-Field Imaging With Terahertz Pulses," Faculty of New Jersey Institute of Technology and Rutgers, The State University of New Jersey. Newark, 2001.
- [11] P. Irkhin, "Photoexcitation and Exciton Transport in Molecular Crystals Photoexcitation and Exciton Transport," Lehigh University, 2012.
- [12] M. O. Jensen and M. J. Brett, "Porosity engineering in glancing angle deposition thin films," *Appl. Phys. A*, vol. 80, no. 4, pp. 763–768, Jun. 2005.
- [13] K. Robbie and M. J. Brett, "Sculptured thin films and glancing angle deposition: Growth mechanics and applications," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 15, no. 3, pp. 1460–1465, 1997.

- [14] A. Lakhtakia and R. Messier, "Sculptured thin films -I. Concepts," *Mater. Res. Innov.*, vol. 1, no. 3, pp. 145–148, Dec. 1997.
- [15] D. Vick, L. J. Friedrich, S. K. Dew, M. J. Brett, K. Robbie, M. Seto and T. Smy, "Self-shadowing and surface diffusion effects in obliquely deposited thin films," *Thin Solid Films*, vol. 339, pp. 88–94, 1999.
- [16] J. R. Sánchez Valencia, A. Borrás, A. Barranco, V. J. Rico and J. P. Espinós, "Preillumination of TiO₂ and Ta₂O₅ Photoactive Thin Films As a Tool to Tailor the Synthesis of Composite Materials," *Langmuir*, vol. 24, no. 17, pp. 9460–9469, 2008.
- [17] L. González-García, J. Parra-Barranco, J. R. Sánchez-Valencia, A. Barranco, A. Borrás, A. R. González-Elipe, M.C. García-Gutiérrez, J. J. Hernández, D. R. Rueda and T. a Ezquerra, "Correlation lengths, porosity and water adsorption in TiO₂ thin films prepared by glancing angle deposition.," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 20, p. 205701, May 2012.
- [18] L. González-García, I. González-Valls, M. Lira-Cantu, A. Barranco and A. R. González-Elipe, "Aligned TiO₂ nanocolumnar layers prepared by PVD-GLAD for transparent dye sensitized solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 9, p. 3426, Aug. 2011.
- [19] L. Ottaviano, L. Lozzi, F. Ramondo, P. Picozzi and S. Santucci, "Copper hexadecafluoro phthalocyanine and naphthalocyanine: The role of shake up excitations in the interpretation and electronic distinction of high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy measurements," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 105, no. 3, pp. 145–154, Dec. 1999.
- [20] T.T.P. Cheung, "X-ray photoemission of carbon: Lineshape analysis and application to studies of coals," *J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 10, p. 6857, 1982.
- [21] H.J. Freund and R. W. Bigelow, "Dynamic effects in VUV- and XUV-Spectroscopy of Organic Molecular Solids," *Phys. Scr.*, vol. T17, no. T17, pp. 50–63, Jan. 1987.
- [22] R.W. Bigelow and K.Y. Law, "Charge-Transfer Shake-Up Satellites Accompanying Core Ionization In Organic Donor/Acceptor Molecules: Bis(4-Dimethylaminophenyl)Squaraine And Its Derivatives," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 46, pp. 1–17, 1988.
- [23] S. Tanuma, C. Powell and D. Penn, "Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range," *Surf. Interface Anal.*, vol. 21, pp. 165–176, 1994.
- [24] L. Klasinc, B. Kovac and H. Gusten, "Photoelectron spectra of acenes. Electronic structure and substituent effects," *Pure Appl. Chem.*, vol. 55, no. 2, pp. 289–298, 1983.

- [25] A. Borodin, O. Höfft, U. Kahnert, V. Kempter, and A. Allouche, "Electron spectroscopy (UPS(HeI and II) and metastable impact electron spectroscopy (MIES)) applied to molecular surfaces: the interaction of atoms and molecules with solid water," *Vacuum*, vol. 73, no. 1, pp. 15–24, Mar. 2004.
- [26] C. Krellner, S. Haas, C. Goldmann, K. P. Pernstich, D. J. Gundlach and B. Batlogg, "Density of bulk trap states in organic semiconductor crystals: Discrete levels induced by oxygen in rubrene," *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 24, p. 245115, Jun. 2007.
- [27] M. Müller, A. Langner, O. Krylova, E. Le Moal and M. Sokolowski, "Fluorescence spectroscopy of ultrathin molecular organic films on surfaces," *Appl. Phys. B*, vol. 105, no. 1, pp. 67–79, Sep. 2011.
- [28] L. Huang, Q. Liao, Q. Shi, H. Fu, J. Ma and J. Yao, "Rubrene micro-crystals from solution routes: their crystallography, morphology and optical properties," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 1, p. 159, 2010.
- [29] C. S. Foote, "Definition Of Type I And Type II Photosensitized Oxidation," *Photochem. Photobiol.*, vol. 54, no. 5, pp. 659–659, Nov. 1991.
- [30] J. R. Sánchez-Valencia, I. Blaszczyk-Lezak, J. P. Espinós, S. Hamad, A. R. González-Elipe and A. Barranco, "Incorporation and thermal evolution of rhodamine 6G dye molecules adsorbed in porous columnar optical SiO₂ thin films.," *Langmuir*, vol. 25, no. 16, pp. 9140–8, Aug. 2009.

Capítulo 4.

Influencia de la microestructura y la activación lumínica de sustratos inorgánicos, sobre la distribución espacial y el grado de agregación de condensados de moléculas orgánicas π conjugadas.

I. Introducción:

I-1. Antecedentes:

Como ya se ha resumido en el Capítulo I, el interés en el desarrollo de los materiales semiconductores y conductores orgánicos ha aumentado de manera importante en la última década [1]–[4] debido al auge de la electrónica molecular y su fácil síntesis a gran escala y procesabilidad en solución [5] [6]. En este Capítulo nos centraremos en el control de la fabricación por métodos de vacío, de nanoestructuras orgánicas unidimensionales (nanohilos), formadas por autoensamblado de moléculas “con conjugación π ”. Este tipo de nanomateriales 1D presenta interesantes aplicaciones en campos tales como la electrónica, la optoelectrónica [7][8] o la sensórica [9] [10]. De ahora en adelante nos referiremos a estas nanoestructuras orgánicas monocristalinas por su acrónimo en inglés “ONWs”, que responde a “Organic NanoWires”. Aunque el mayor desarrollo en este campo se ha producido en los últimos años, se puede encontrar en la literatura un gran número de artículos sobre la síntesis controlada de estos materiales, sobre sus propiedades y sus aplicaciones [9], [11]–[16].

La importancia de estos sistemas unidimensionales reside en su sistema π de electrones: los electrones deslocalizados son los responsables del apilamiento de las moléculas, de su notable conductividad y de sus propiedades ópticas y magnéticas [17][18]. Uno de los retos más importantes en este campo es el desarrollo de técnicas de fabricación que permitan la formación de nanohilos monocristalinos individuales, localizados en ubicaciones específicas, de manera que se puedan generar de forma precisa patrones micro o nanométricos [19]. El adecuado alineamiento de los cristales orgánicos es también un factor crítico en aplicaciones como sensores, transistores orgánicos de efecto de campo (OFET), diodos orgánicos emisores de luz (OLED) o captadores fotónicos en celdas solares [20]–[25]. Por este motivo, se ha estudiado la generación de patrones de nucleación selectiva mediante el uso de distintas estrategias, entre ellas la formación de monocapas auto-ensambladas (SAMs) [26].[19][27]. De esta manera Z. N. Bao et al. [28] demostraron el crecimiento litográfico de cristales de ftalocianina de cobre (CuPc) por vía líquida. Para ello, depositaron previamente una monocapa de 1-hexadecanotiol, de carácter hidrofóbico, sobre las zonas de la superficie

del sustrato que se deseaba dejar libre de ftalocianina, y crecieron posteriormente nanocristales de este compuesto preferentemente en las zonas superficiales no tratadas (hidrofílicas).

También se pueden encontrar en la literatura algunos antecedentes sobre el empleo de métodos de vacío para la formación de patrones de nanoestructuras orgánicas [27]. Un ejemplo de ello es la formación de distintas nanoestructuras orgánicas sobre sustratos de SiO₂ tratados con octadecil-trietoxisilano [27], donde se observó que la rugosidad de las superficies juega un papel crítico en la aparición de gérmenes de nucleación cristalina. En esta misma línea, nuestro grupo de investigación ha publicado recientemente varios trabajos sobre el crecimiento de nanohilos orgánicos sobre superficies de rugosidad controlada de distintos metales (Ag, Au) y óxidos (TiO₂, Ta₂O₅, SiO₂, ZnO) [29]–[32][11].

Siguiendo la línea de investigación de estos trabajos previos, el objetivo genérico de este Capítulo es la deposición y crecimiento selectivo (litográfico) de ONWs sobre superficies de óxidos, mediante el control de la porosidad e hidrofiliidad de su superficie. En concreto se ha utilizado como modelo la molécula de 2,3,7,8,12,13,17,18-octaetilporfirina de paladio (en lo sucesivo, PdOEP) (Fig.1). Esta molécula presenta luminiscencia en el visible, tanto en forma de agregados policristalinos como de nanohilos monocristalinos, lo que facilita el seguimiento de sus propiedades ópticas. Además, la presencia de Pd en la molécula permite el estudio inequívoco por XPS del proceso de adsorción de las primeras moléculas, antes incluso de la formación de la primera monocapa. Aunque este trabajo se ha centrado en la PdOEP, se esperan resultados similares usando otras moléculas orgánicas con estructuras electrónicas π conjugadas. Por lo que sabemos, esta es la primera vez que se plantea en la literatura un objetivo semejante.

Además, abordaremos en este Capítulo la fabricación de películas delgadas híbridas orgánico-inorgánica, mediante la sublimación-condensación controlada de moléculas orgánicas sobre poros abiertos de TiO₂ y microestructuras ITO.

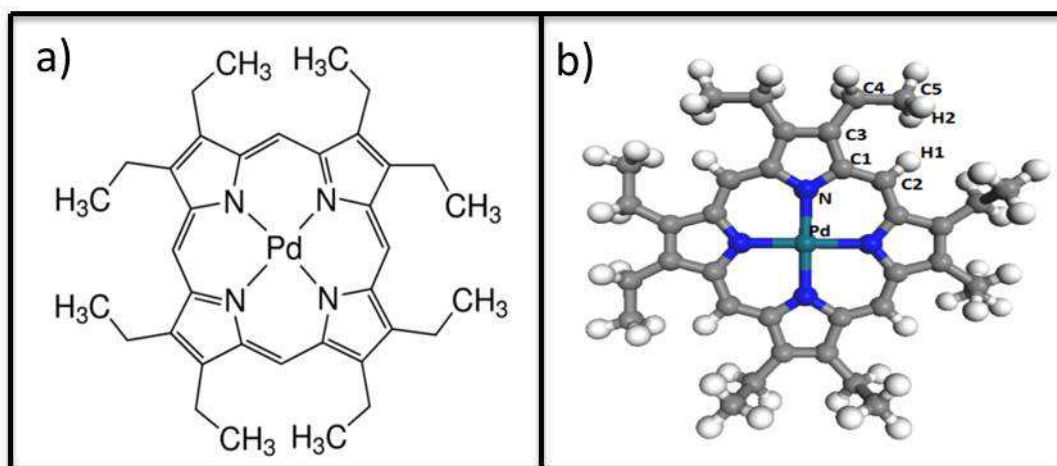


Figura 1. Molécula de 2,3,7,8,12,13,17,18- octaetilporfirina de paladio: a) Fórmula estructural, b) Geometría tridimensional mas estable.

Los materiales híbridos formados por heterouniones “pn” entre semiconductores inorgánicos como el TiO_2 y moléculas orgánicas semiconductoras tipo “p” presentan una gran ventaja en dispositivos optoelectrónicos. Por otra parte, los materiales híbridos funcionales se dividen en dos grupos principales de acuerdo a la naturaleza de las dos fases: anfitrión “host” y huésped “guest”.

Es interesante subrayar aquí que la mayoría de los procedimientos para la incorporación de moléculas orgánicas en estructuras porosas son métodos húmedos [33]. En esos casos, se utiliza un disolvente para llenar los poros abiertos de los materiales porosos de acogida (“host”), haciendo que sean accesibles para las moléculas orgánicas (“guest”). La incorporación de moléculas orgánicas en muestras porosas por un método en seco (PVD como se utiliza aquí) no es una tarea sencilla: a menudo, la deposición de estas moléculas en alto vacío no se puede utilizar debido a la direccionalidad de este tipo de técnicas de deposición. Esta direccionalidad es la responsable de que la mayoría de los poros no sean accesibles a las moléculas debido a efectos de sombra.

I.1 .1 Control del mojado de láminas delgadas de TiO_2 e ITO.

El TiO_2 es un semiconductor utilizado ampliamente en celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSCs) y en celdas solares híbridas (HSCs) [34][35]. La combinación de TiO_2 con moléculas orgánicas semiconductoras conductoras de huecos (tipo p) tales como metaloporfirinas, da lugar a heterouniones “pn” que presentan importantes ventajas en dispositivos fotoeléctricos. Por ejemplo, en estos materiales

híbridos se puede elegir el absorbente de luz y el material de transporte de carga de forma independiente, y mejorar las características del dispositivo final [35]. Por su parte, el óxido de Indio dopado con Estaño (ITO) es el electrodo transparente más utilizado actualmente, tanto en fotovoltaica como en aplicaciones fotónicas [36]–[38].

En los últimos años se ha demostrado que las superficies de ambos óxidos sufren una conversión de hidrofóbicas a hidrofílicas bajo irradiación con luz UV [39][40], hecho que se atribuye tanto a la eliminación fotocatalítica de residuos de carbono como a la hidroxilación de la superficie [41] [11]. Esta transformación hidrofílica permanece hasta varios días después de la fotoactivación de las superficies, dependiendo de las características microestructurales de la superficie de partida. En películas delgadas de TiO_2 poroso, este efecto "memoria" se ha utilizado para adsorber selectivamente moléculas de Rodamina 800 en preferencia a Rodamina 6G, por inmersión en disoluciones acuosas de estas dos moléculas [40]. También se han conseguido importantes mejoras en la unión y posterior crecimiento de células osteoblásticas humanas, en comparación con las superficies hidrofóbicas de TiO_2 [42].

La conversión hidrofóbico-hidrofílico del TiO_2 mediante irradiación con luz UV y posterior recuperación del estado original de la superficie fue descubierta por Wang et al. [24] ya en 1997. Este fenómeno fue explicado inicialmente por la generación de vacantes de oxígeno en la superficie del óxido de titanio, que favorece la adsorción disociativa de moléculas de agua procedentes del ambiente. Este efecto se conoce como “Superhidrofilicidad fotoinducida” [43] o PSH por sus siglas en inglés (Photoinduced SuperHydrophilicity). El mecanismo clásico aceptado del proceso PSH, esquematizado en la Fig. 2, comienza con la foto-promoción de electrones desde la Banda de Valencia a la Banda de Conducción (BC) del semiconductor, lo que da lugar a la reducción de especies Ti(IV) a Ti(III) y, simultáneamente, al atrapamiento de huecos en sitios de la red (usualmente oxígenos puente) cercanos a la superficie del semiconductor. Tales huecos atrapados debilitan el enlace entre el titanio y el oxígeno de la red, permitiendo a estos átomos de oxígeno ser liberados, dejando vacantes de oxígeno. Se produce entonces en estos sitios una adsorción disociativa del agua atmosférica, que hidroxila la superficie incrementando la cantidad de radicales ($-\text{OH}$) quimisorbidos y aumentando la hidrofilicidad. Hoy se sabe que la adsorción de agua no se produce uniformemente sobre toda la superficie externa del óxido, sino que el proceso descrito genera una superficie anfifílica, donde se intercalan regiones hidrofílicas e hidrofóbicas de tamaño

nanométrico (usualmente <10nm), y donde los dominios hidrofílicos se alinean a través de puentes de hidrógeno[44]. Con el transcurso del tiempo, los sitios reducidos, Ti (III), pueden ser reoxidados por el aire, y los grupos hidróxilos débilmente enlazados van desorbiéndose de la superficie, recobrando ésta sus propiedades hidrofóbicas originales.

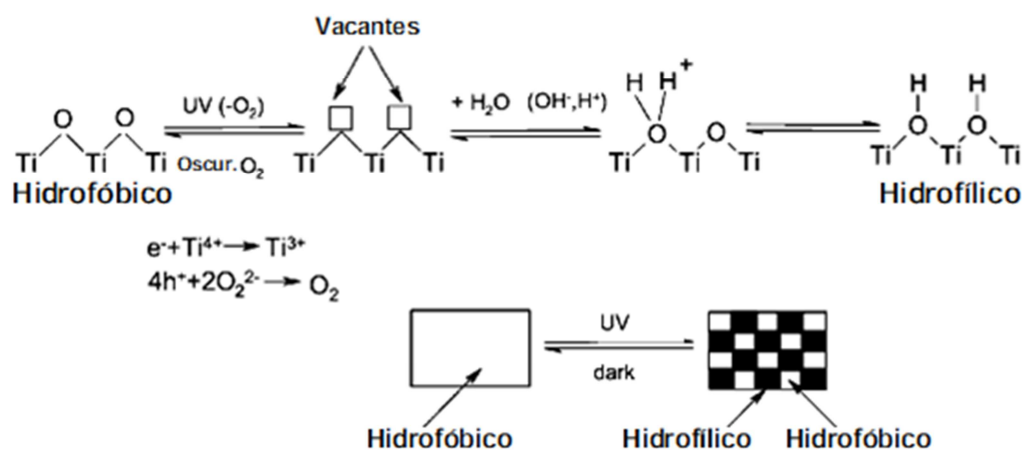


Figura 2. Esquema del mecanismo de superhidrofilicidad fotoinducida (PSH) del TiO₂[45].

En este capítulo, se utilizará este efecto para promover el anclaje preferente de moléculas orgánicas en la superficie de TiO₂ e ITO. El proceso básico detrás de la interacción molécula orgánica-TiO₂ todavía no ha sido completamente descrito en la literatura [46][47]. En el presente capítulo se presentarán también los resultados del análisis teórico de los factores que favorecen la nucleación y crecimiento de ONWs en las superficies pre-iluminadas (hidroxiladas) y con patrones hidrofílicos-hidrofóbicos de TiO₂. De esta manera, la combinación de experimentos “ex situ” e “in situ” de XPS con los resultados de simulación proporcionarán una descripción detallada de los fenómenos que se producen durante la interacción de las “moléculas orgánicas con conjugación π ” con superficies de TiO₂ pre-iluminadas. Este capítulo abre camino a una nueva metodología para la formación de matrices de patrones de ONWs en la superficie de estos óxidos fotoactivos mediante su iluminación con luz UV, a través de máscaras de escala microscópica.

I-2. Objetivos:

1. Encontrar las condiciones óptimas para el crecimiento de nano fibras orgánicas (ONWs) de PdOEP: temperatura del sustrato, presión residual y velocidad de crecimiento.

2. Estudio del efecto de la pre-irradiación con luz UV sobre el crecimiento de las ONWs sobre sustratos porosos y fotoactivos como TiO_2 e ITO.

3. Aprovechar el efecto de la pre-irradiación con luz UV para dirigir selectivamente la formación de nanoestructuras orgánicas hacia zonas predefinidas de la superficie de los sustratos y obtener así patrones litográficos.

4. Estudiar el proceso de incorporación de moléculas orgánicas en sustratos porosos en vacío (PVD) y la caracterización de las propiedades ópticas de dichas moléculas dentro esos poros.

II-Experimental:

Los principales sustratos empleados durante el desarrollo de este capítulo son los siguientes: TiO_2 microporoso homogéneo, mesoporoso columnar y capas delgadas microporosas de ITO.

- Las películas delgadas de TiO_2 microporosas, que designaremos como MICRO- TiO_2 , han sido depositadas por Deposición Química desde Fase Vapor Asistida por Plasma (PECVD, de sus siglas en inglés) [48] [49] [50].
- Las películas delgadas de TiO_2 mesoporosas, que designaremos como MESO- TiO_2 , fueron fabricadas mediante Deposición Física desde Fase Vapor y condensación a Ángulo Rasante (GLAD-PVD, de sus siglas en inglés) [51] [52].
- Películas de ITO comercial sobre vidrio, suministrado por la empresa Präzisions Glas&Optik (P.G.O), cuya porosidad, aunque no ha sido caracterizada, es muchos órdenes de magnitud inferior a la de cualquiera de las películas de TiO_2 . Además, se utilizaron distintos sustratos de referencia como Si(100), sílice fundida y TiO_2 (100).

II-1. Condiciones de preparación de los sustratos:

El MICRO- TiO_2 ha sido preparado mediante un reactor de plasma de microondas MW-ECR, tipo SLAN I, adquirido a la compañía JE Plasmaconsult GmbH. Durante la preparación, la potencia de la fuente de microondas fue de 400 W y se empleó una mezcla Ar/O_2 (10% O_2) a una presión de 4×10^{-3} mbar como gas plasmógeno. El crecimiento de las películas de TiO_2 se realizó a temperatura ambiente, y se utilizó Tetraisopropóxido de titanio ($[(\text{H}_3\text{C})_2\text{HCO}]_4\text{Ti}$) como precursor de titanio.

En trabajos anteriores [50], se ha demostrado que este tipo de películas de TiO_2 presentan una porosidad total en torno al 20% de su volumen, generada por microporos vacíos de diámetro medio inferior a 2 nm.

El MESO- TiO_2 ha sido preparado en un reactor de Deposición Física desde Fase Vapor (PVD) construido en nuestro laboratorio, donde la evaporación se lleva a cabo mediante bombardeo electrónico mediante un cañón de electrones modelo HVP4 adquirido a la compañía AP&T. Como material a evaporar, se emplearon pastillas de TiO adquiridas a la compañía Kurtz-Lesker, y la evaporación se llevó a cabo bajo una presión residual de 1×10^{-4} mbar de O_2 . Los sustratos que sirven de soporte a la película de TiO_2 (vidrio, Si, etc.) se colocaron formando distintos ángulos rasantes (entre 60° y 85°) respecto de la dirección del haz de vapor (ángulo de condensación). Las películas fabricadas de este modo están formadas por columnas individuales de TiO_2 , alineadas paralelamente entre sí, e inclinadas respecto de la superficie de los sustratos un ángulo que depende del ángulo de condensación anteriormente referido. Entre las columnas quedan espacios vacíos, o poros. La separación entre columnas adyacentes aumenta a medida que lo hace el ángulo de condensación, desde 3 a 10 nm [53].

Las películas delgadas PECVD y GLAD-PVD utilizadas en este trabajo no sólo tienen distintas porosidades, sino que también presentan una rugosidad muy diferente, con valores medios de RMS de 0,7 y 3,4 nm, respectivamente [49][51]. Todas las películas se han fabricado con espesores nominales en torno a 350 nm y eran microestructuralmente amorfas [53][50].

II-2. Deposición de nanohilos orgánicos monocristalinos (ONWs):

Los ONWs de PdOEP fueron fabricados mediante evaporación de este compuesto en atmósfera inerte de Ar y bajo una presión residual de 10^{-2} mbar, emulando las condiciones de preparación seguidas previamente en nuestro laboratorio para la fabricación de otros nanohilos orgánicos monocristalinos [11]. La octaetil porfirina de Paladio (PdOEP) se adquirió a Sigma-Aldrich y fue utilizada sin purificación adicional (85%). Para sublimar esta molécula se usó una celda Knudsen situada a 8 cm de los sustratos. El reactor de deposición fue bombeado hasta alcanzar una presión residual de 10^{-6} mbar para los experimentos “ex situ” y de 10^{-7} mbar para los experimentos “in situ”, y posteriormente se dosificó argón hasta alcanzar una presión total de 10^{-2} mbar. La velocidad de crecimiento y el espesor equivalente de la PdOEP se controlaron

usando una microbalanza de cristal de cuarzo, asumiendo una densidad del material evaporado de 0.5 g.cm^{-3} . En todos los experimentos se ajustó la velocidad de crecimiento a $0,3 \text{ Å/s}$. Los resultados de este capítulo se refieren en concreto a espesores equivalentes medidos en la balanza entre 2 nm y 60 nm. Por lo general, la temperatura de los sustratos fue de 150°C , pues la experiencia previa indica que es la adecuada para lograr una alta densidad de nanohilos orgánicos [11]. Esporádicamente, también se realizaron experimentos de control a temperatura ambiente.

II-3. Caracterización:

Los distintos sustratos fueron iluminados usando una lámpara de xenón en condiciones ambientales. La intensidad de fotones fue de 2 W.cm^{-2} para el espectro completo de la lámpara (es decir, UV, visible y fotones IR). Los patrones presentados en las Figs. 9 y 10 de este Capítulo se obtuvieron mediante la irradiación a través de rejillas de TEM de diferentes especificaciones.

Las imágenes de Microscopía Electrónica SEM de alta resolución se obtuvieron en los microscopios electrónicos de barrido con fuente de electrones de emisión de campo Hitachi S4800 y S5200, empleando diferentes voltajes de aceleración (1-5 kV), tanto en sección normal como en transversal.

Los espectros de transmisión UV-visible se obtuvieron de muestras depositadas sobre sustratos transparentes de sílice fundida, y se registraron en un espectrofotómetro (Lambda 12 UV-Vis” de Perkin Elmer), en el rango de 200-800 nm.

Los espectros de fluorescencia sobre los sustratos de sílice fundida se obtuvieron en un espectrofluorímetro Fluorolog3 de Jobin Yvon, utilizando la configuración de cara frontal, y rendijas de 4 y 2 nm para los monocromadores de excitación y emisión, respectivamente.

Las medidas de RBS se realizaron en el acelerador Tandem Van de Graaff del Centro de Nacional de Aceleradores de la Universidad de Sevilla, usando partículas α de 1560 keV y un ángulo de incidencia de 7° (respecto a la superficie de la muestra). El tratamiento de los datos experimentales se llevó a cabo mediante el programa SIMNRA 6.0.

Los experimentos de espectroscopía de fotoemisión de electrones mediante rayos X o XPS “in situ” se realizaron en un espectrómetro VG ESCALAB 210 con una precámara anexa en la que se realizó la deposición de la PdOEP que permite su transferencia a la cámara de análisis sin tener que exponerlas a la atmósfera

(experimentos que denominamos “in situ”). Para elucidar el efecto de la preirradiación con luz en el crecimiento de las ONWs, se han depositado simultáneamente sobre dos piezas idénticas de sustrato, una preirradiada y otra no. La iluminación se hizo en las condiciones previamente descritas.

Los espectros se registraron en el modo de energía de paso constante, a un valor de 50 eV. Como fuente de excitación se emplearon rayos X procedentes de un ánodo de Mg ($h\nu=1253.6$ eV). Los espectros realizados sobre TiO_2 fueron calibrados con la señal de $\text{Ti}2p$, a la que se le asignó una energía de enlace (BE) de 458.53 eV, mientras que los realizados sobre ITO se empleó la señal de $\text{In } 3d_{5/2}$, a una energía de enlace de 444.4 eV.

La estructura cristalina de los nanohilos se obtuvo mediante difracción de rayos X, con un Difractómetro Panalytical X'PERT PRO, en la configuración de incidencia rasante (ángulo de incidencia de 0.2°).

II-4. Simulaciones moleculares:

Los estudios de dinámica molecular recogidos en este Capítulo se realizaron en colaboración con el Dr. Said Hamad del Departamento de Sistemas Físicos, Químicos y Naturales la Universidad Pablo de Olavide. Los parámetros de Lennard-Jones empleados para modelar las interacciones intermoleculares fueron tomados de la Fuerza Campo1 Universal (UFF) y para modelar la superficie del TiO_2 , los desarrollados previamente por Predota et al. [54][55]. Los parámetros mixtos Lennard-Jones se calcularon mediante el uso de la regla de Lorentz-Berthelot. Para modelar el TiO_2 se empleó la superficie (101) de la fase anatasa, con un espesor de 19 \AA , y 60 \AA de vacío. La dimensión de las superceldas de ambas superficies, original y totalmente hidroxilada, fue de $32,66 \times 30,21 \times 80 \text{ \AA}^3$. Con el fin de acelerar las simulaciones, los átomos de la superficie se mantuvieron fijos.

La geometría de la molécula de PdOEP se obtuvo, en el marco de la teoría B3LYP, empleando el Código Gaussiano 09 code4. Para los átomos de C, N y de H se utilizó un conjunto de bases 6-311 + + G **, mientras para el átomo de Pd se utilizó la base DGDZVP de polarización doble zeta plus [56][57]. Este tipo de cálculo se denomina B3LYP/6-311 + + G ** (DGDZVP). La geometría molecular de la PdOEP, en su estado relajado de mínima energía, se muestra en la Fig.1b). Las cargas eléctricas de los distintos átomos, recogidas en la Tabla 1, fueron calculadas mediante el ajuste

del Potencial Electrostático Molecular (MESP), con el método CHelpG[58], y a partir de la densidad de electrones B3LYP/6-311 + + G ** (DGDZVP).

Las simulaciones de dinámica molecular de la adsorción de 20 moléculas PdOEP en las tres superficies modelo se llevaron a cabo con un paso de tiempo de 0,5 fs. Las simulaciones se realizaron en el conjunto NVT. La temperatura se fijó a 300 K por medio de una Nose-Hoover con un parámetro de 0,15 ps.

Tabla 1. Distribución de cargas atómicas en la molécula de PdOEP, donde los diversos átomos se han designado conforme al criterio mostrado en la Fig.1.

Átomos	Pd	N	C1	C2	C3	C4	C5	H1	H2
Carga (e)	0.496	-0.434	0.303	-0.365	-0.17	0.164	-0.078	0.207	0.003

Se simularon los sistemas para un período de equilibrio inicial de 500 ps, seguido por un ciclo de producción de 3 ns. Todas las simulaciones de dinámica molecular se realizaron utilizando el código RASPA, que fue desarrollado por D. Dubbeldam et al., y que ha sido empleado en varios estudios de adsorción de moléculas en materiales porosos [59]–[61].

III-Resultados y discusión:

III-1. Caracterización de sustratos:

Las muestras denominadas MICRO-TiO₂ presentan una microestructura homogénea no columnar y una superficie de baja rugosidad, con una porosidad dentro del rango de los microporos (el diámetro de los poros es menor de 2 nm) [49]. Por otro lado, las películas delgadas preparadas por GLAD-PVD presentan una microestructura porosa abierta que consiste en columnas inclinadas muy separadas. Este tipo de películas presentan una porosidad total en torno al 50%, que consiste en micro y mesoporos ($d < 2$ nm y $2 < d < 50$ nm respectivamente) [51] (Ver Fig.3). Todas estas películas son amorfas, y tiene un espesor nominal del orden de 350 nm.

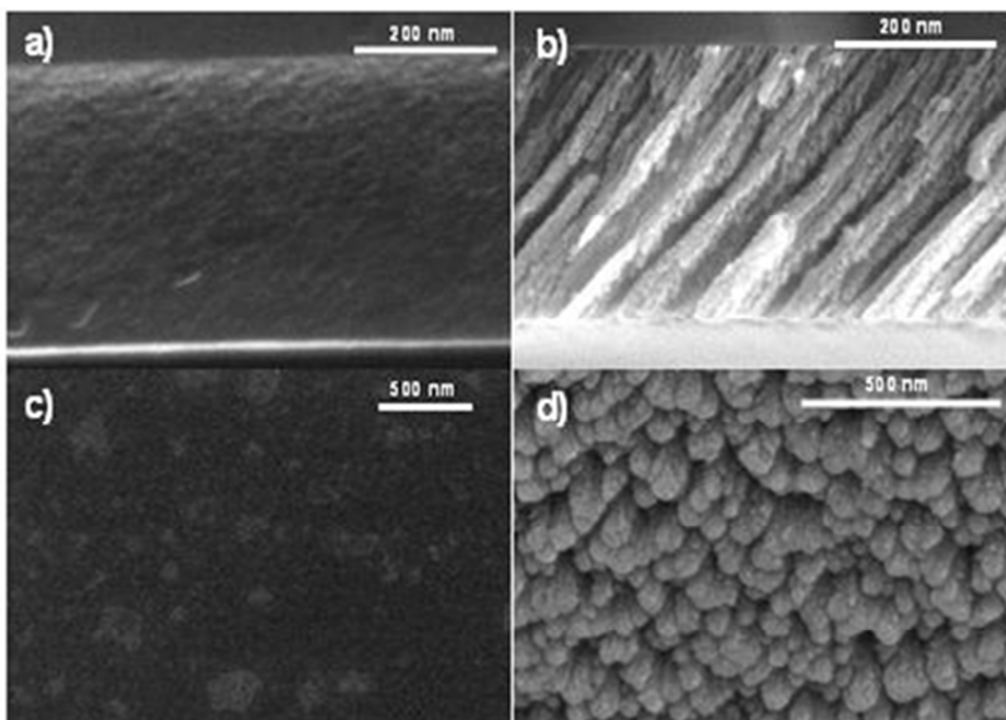


Figura 3. Imágenes de SEM de sección transversal a-b) y normal c-d) de TiO_2 fabricado mediante PECVD (izquierda, MICRO- TiO_2), y por GLAD (derecha, MESO- TiO_2).

El sustrato comercial de ITO utilizado presenta un espesor en torno de 100 nm. La superficie fue caracterizada mediante microscopia de fuerzas atómicas (AFM). La figura 4 muestra una imagen de la superficie del ITO, que posee una rugosidad media superficial (RMS) de 4.39 nm.

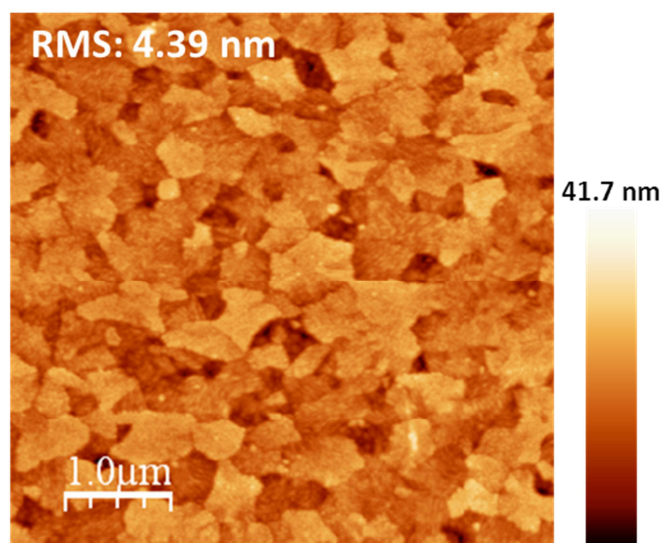


Figura 4. Imagen de AFM de ITO comercial suministrado por Präzisions Glas&Optik.

III-2. Iluminación de las películas delgadas de TiO_2 e ITO y formación de nanohilos orgánicos.

Como ya se indicado con anterioridad, el ángulo de contacto formado por el agua líquida (WCA) con la superficie de películas delgadas de TiO_2 e ITO experimenta un notable cambio cuando se iluminan estas con luz UV. Como se muestra en la Figura 5, antes de su iluminación, las láminas delgadas de MESO- TiO_2 y de MICRO- TiO_2 presentan ambas un comportamiento ligeramente hidrofóbico (ángulos de contacto ligeramente (WCA) superiores a 90°), mientras que la irradiación sostenida en el tiempo con UV provoca su plena conversión a superhidrofílicas, ($\text{WCA} < 10^\circ$). De manera muy similar evoluciona la superficie del ITO, que pasa de ser francamente hidrofóbica ($\text{WCA} \sim 110^\circ$) a ser también superhidrofílica ($\text{WCA} < 10^\circ$) tras la irradiación.

Como se ha publicado con anterioridad [11], una condición necesaria para la formación de ONWs es que los sustratos presenten cierta rugosidad o morfología superficial que permita la etapa de formación de núcleos al inicio del proceso de crecimiento. En el caso de los sustratos MICRO- TiO_2 , la baja rugosidad de esta superficie ($\text{RMS} < 2 \text{ nm}$) ofrece un bajo número de centros de nucleación para la formación de ONWs.

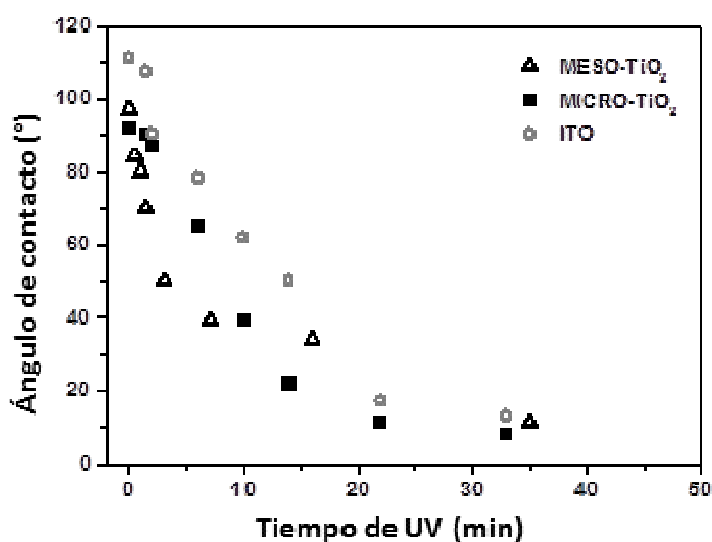


Figura 5: Evolución de ángulo de contacto con el tiempo de irradiación UV de las láminas delgadas de TiO_2 e ITO.

En este sentido, la Fig.6 a) muestra el crecimiento característico de cristales de PdOEP en la superficie del MICRO-TiO₂, sobre la que se forman cristales elongados, con longitudes en el orden de una micra y anchuras entre 50 y 100 nm, que se agregan a modo de manojos, que crecen en todo momento manteniendo el contacto con la superficie subyacente de TiO₂, y que para la cuantía de material aquí condensado, dejan sin cubrir amplias zonas de la misma. Sin embargo, cuando el sustrato pretratado con luz UV en condiciones ambientales, se expone a los mismos vapores de PdOEP, el material se deposita formando un continuo sobre la superficie, del que surgen hacia el exterior nanohilos casi lineales, a modo de hebras o cintas inclinados en todas las direcciones, que están unidas por su base al depósito continuo antes referido. La densidad de estos nanohilos es del orden de 1.5 por μm^2 de superficie. En un balance global, parece deducirse de las fotografías anteriores que la cantidad de PdOEP condensada en la zona preiluminada es superior a la condensada sobre la zona no iluminada. Esta apreciación se confirma mediante espectroscopía de absorción visible, e indica que el coeficiente de pegado de las moléculas sobre la muestra preirradiada es muy superior al mismo sobre la superficie no iluminada. En otras palabras, el número de centros de nucleación aumenta como consecuencia de la iluminación UV.

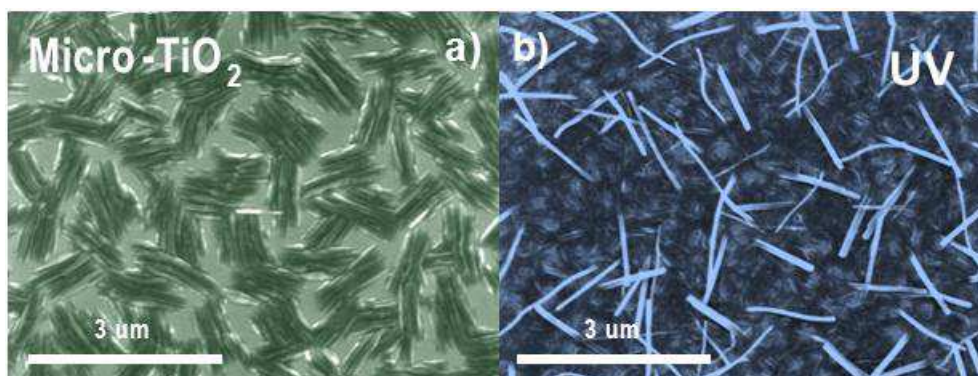


Figura 6. Imágenes SEM en visión normal del depósito de PdOEP en condiciones estándar sobre muestras MICRO-TiO₂: a) original; b) preactivada con luz UV.

Resultados similares, aunque no idénticos, se han obtenido al realizar el mismo experimento sobre una superficie de ITO. En este caso, y para hacer mas evidente el efecto de la iluminación con UV, se llevó a cabo la condensación sobre una muestra en la cual se había irradió sólo la mitad de su superficie (bloqueando el acceso de la luz a la otra mitad mediante una lámina metálica). El resultado se ilustra en las micrografías SEM de la Fig.7. En particular, en la Fig. 7a), se muestra el área fronteriza entre la

región no iluminada (lado izquierdo del panel) y la región preiluminada UV (parte derecha del panel). Por su parte, las Figs. 7b) y 7c) presentan imágenes de mayor aumento de estas dos regiones. Como se puede ver en la Fig. 7-b), sobre la superficie de ITO no iluminada, la molécula de PdOEP forma una red de largas hebras curvas, que se subdividen e interconectan entre sí, que se apoyan a lo largo de toda su longitud sobre la superficie del sustrato, dejando amplias zonas de éste completamente libres de depósito. Por su parte, como se observa en la Fig. 7-c), en la zona preiluminada se forma un depósito que cubre casi por completo la superficie, y del cual emergen nanohilos en las zonas preiluminadas con características morfológicas similares a las formadas sobre la superficie preactivada de MICRO-TiO₂. Estos resultados obtenidos en sustratos compactos o microporosos prueban claramente que la formación de ONWs sólo se produce en las zonas que han sido activadas por iluminación UV.

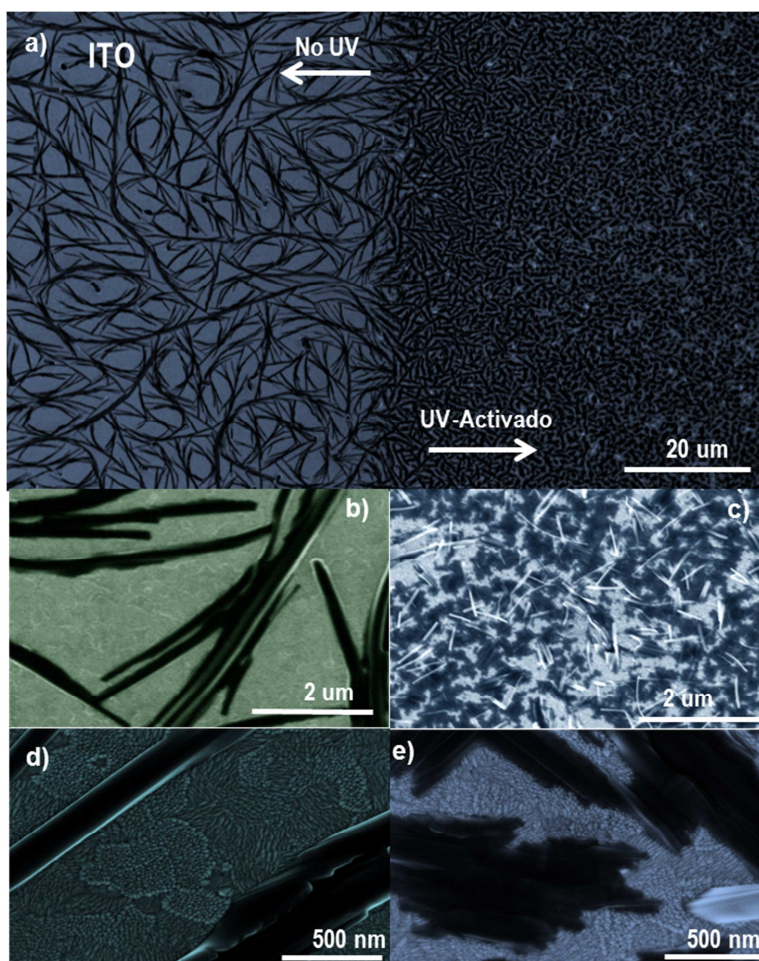


Figura 7. Imágenes SEM de la PdOEP depositada en vacío sobre ITO: a) la frontera entre la región irradiada con luz UV (derecha) y la no irradiada (izquierda). b), c), d) y e) Imágenes SEM con mayor aumento de ambas zonas.

Llegados aquí, resulta evidente que el espesor depositado de PdOEP es un parámetro crítico en estos experimentos. Por ello, queremos resaltar que todas las comparaciones que se presentan en este capítulo entre superficies “originales” y “preiluminadas” se han realizado con muestras depositadas simultáneamente y en zonas equivalentes del portamuestras, para asegurar que los flujos de vapor de porfirina recibidos por cada sustrato fueran idénticos. La cantidad nominal dosificada de PdOEP en los dos experimentos descritos hasta ahora, de haberse condensado plenamente, habría bastado para generar una película continua de 60 nm de grosor.

Por otro lado, es importante resaltar que para experimentos prolongados con mayor espesor depositado, la PdOEP empieza a crecer sobre sí misma, perdiéndose la información del efecto de activación inducido en el sustrato. También es importante señalar que la difusión de la porfirina a través de la sección transversal total del TiO_2 depende en gran medida del tipo de porosidad de la muestra (tamaños de los poros y conectividad entre ellos). Para la porosidad característica de la muestra MICRO- TiO_2 (microporos aleatoriamente distribuidos a lo largo de la capa), la PdOEP no difunde significativamente al interior, depositándose principalmente sobre la superficie de TiO_2 , a diferencia de lo que ocurre en el caso de MESO- TiO_2 como demostraremos a continuación.

El uso de superficies rugosas como sustratos para la formación de ONWs por PVD aumenta el número de sitios de nucleación proporcionando una mayor densidad superficial de ONWs [11]. Las películas delgadas fabricadas mediante deposición física desde fase vapor en ángulo rasante (GLAD-PVD en sus siglas en inglés) son candidatas ideales como sustratos procesables para la formación de ONWs debido a su microestructura en forma de columnas inclinadas (ver Introducción). El espesor de las capas y ángulo de deposición además de su composición son los principales parámetros que controlan su rugosidad superficial [51]. Estas muestras presentan una alta micro y meso-porosidad al mismo tiempo que mantienen una alta transmitancia óptica y baja dispersión de la luz en el rango UV-Vis. Esto las hace candidatas ideales como sustratos procesables y/o capas funcionales para aplicaciones en fotónica y optoelectrónica [51]. En contraste con las muestras que hemos definido como MICRO- TiO_2 , las capas GLAD-PVD de TiO_2 , denominadas aquí MESO- TiO_2 , tienen una porosidad

fundamentalmente abierta debido a la accesibilidad tanto de mesoporos como de microporos a lo largo de toda la sección transversal de las capas. De forma similar a lo ocurrido en las superficies de MICRO-TiO₂ e ITO, la preactivación con luz UV de las películas MESO-TiO₂ tiene efectos muy importantes sobre la formación ONWs. En la Fig.8 se observa la diferencia en el depósito en condiciones estándar de PdOEP entre la capa en su estado parcialmente hidrofóbico original (Fig.8 a) y la superficie pre-irradiada y por tanto hidrofílica (Fig. 8b). Estas micrografías muestran que mientras que sobre las láminas pre-iluminadas de MESO-TiO₂ se forman una cantidad considerable de ONWs (de entre 1 y 3 micras de largo, espesor entre 20 y 120 nm y densidad de hasta 20 ONWs por μm^2) sobre la capa original no es visible la formación de cristales o agregados orgánicos. Es importante mencionar que ambas muestras aparecen coloreadas después de la deposición de PdOEP con una coloración roja/anaranjada se intensidad semejante. Como se discutirá más adelante (Sección III.4) este cambio de color en el caso de la muestra no pre-irradiada se debe a la entrada de moléculas dentro de la estructura porosa.

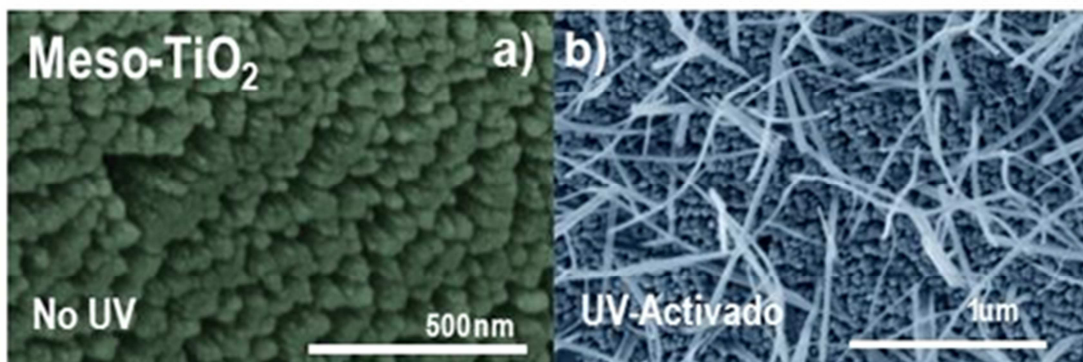


Figura 8. Micrografías SEM de la PdOEP depositada en condiciones estándar sobre MESO-TiO₂ original (a) y preiluminado (b).

III-3. Diseño de patrones de crecimiento de ONWs sobre ITO y TiO₂ mediante irradiación con luz UV:

En esta sección se pretende demostrar el aprovechamiento del efecto potenciador de la preirradiación con luz UV en la formación de nanoestructuras orgánicas para aplicaciones en la deposición selectiva, sobre zonas concretas del sustrato siguiendo formas o patrones predefinidos (“patterning”). Como se ha mencionado en la introducción de este Capítulo, uno de los retos importantes en el campo de las aplicaciones de nanoestructuras de baja dimensionalidad (nanopartículas, nanohilos, etc)

es el control en la posición de formación o anclaje de estas nanoestructuras sobre distintos sustratos. En concreto, la capacidad de dirigir el crecimiento de los ONWs en puntos concretos de un sustrato procesable puede abrir interesantes rutas en la aplicación final de estos materiales funcionales, dentro de campos tan diversos como la microfluídica, la fotónica y el aprovechamiento de la luz solar. En nuestro caso, los sustratos presentados en las secciones anteriores TiO_2 e ITO son de gran relevancia en estas aplicaciones. Además en nuestro laboratorio se ha probado recientemente (resultados no incluidos en esta memoria) que el efecto de la preiluminación es también aplicable a otros óxidos fotoactivos como ZnO y Ta_2O_5 [62].

Con estas premisas se realizaron experimentos dirigidos a la formación selectiva de ONWs y nanoestructuras orgánicas sobre los sustratos preactivados a través de máscaras con zonas de sombra micrométricas. Ejemplos de estos experimentos se recogen en las Figs. 9 y 10 para nanoestructuras de PdOEP crecidas sobre muestras de MICRO- TiO_2 (Fig. 9 a-c), ITO (Fig. 9 d) y MESO- TiO_2 (Fig. 10) preirradiado a través de rejillas metálicas con diferentes tipos de mallado. Los cuadrados brillantes en las imágenes de baja resolución se corresponden a las áreas preirradiadas, donde se produce la formación preferente de ONWs.

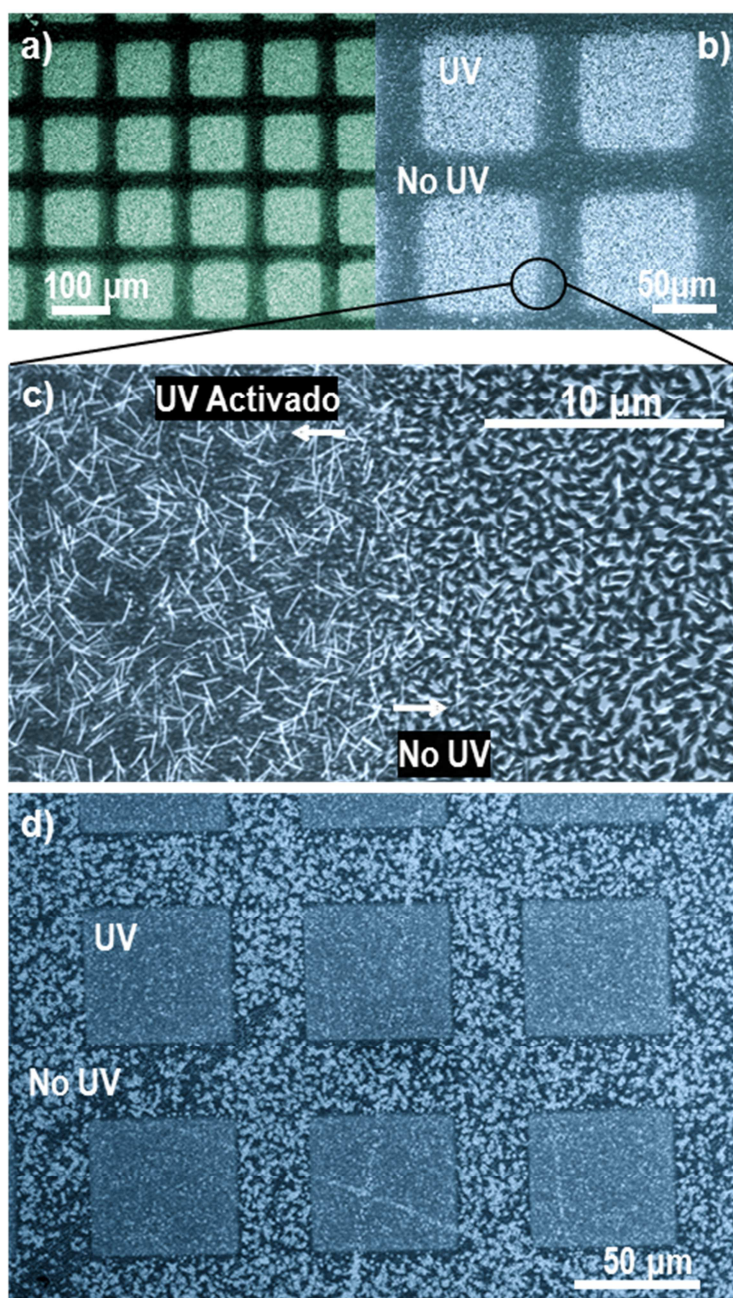


Figura 9. Micrografía SEM con diferentes magnificaciones del crecimiento de PdOEP sobre MICRO-TiO₂ (a-c) y sobre ITO (d). Las muestras se han preiluminado a través de una máscara de sombra que consiste en una malla metálica perforada por agujeros cuadrados de diferentes tamaños.

Entre las ventajas prácticas de esta metodología están las bajas restricciones geométricas asociadas al uso de máscaras para irradiación con luz [40]. En estos resultados se muestran patrones bien definidos formados en el rango de 10 micras, pero sería posible reducir los tamaños del área iluminada mediante el uso de máscaras con tamaños de características más pequeñas, o incluso por interferencias de láser UV a

escala nano-métrica [63]. Por lo que sabemos esta es la primera vez que se muestra en la literatura la formación de patrones de ONWs dirigida por irradiación con luz.

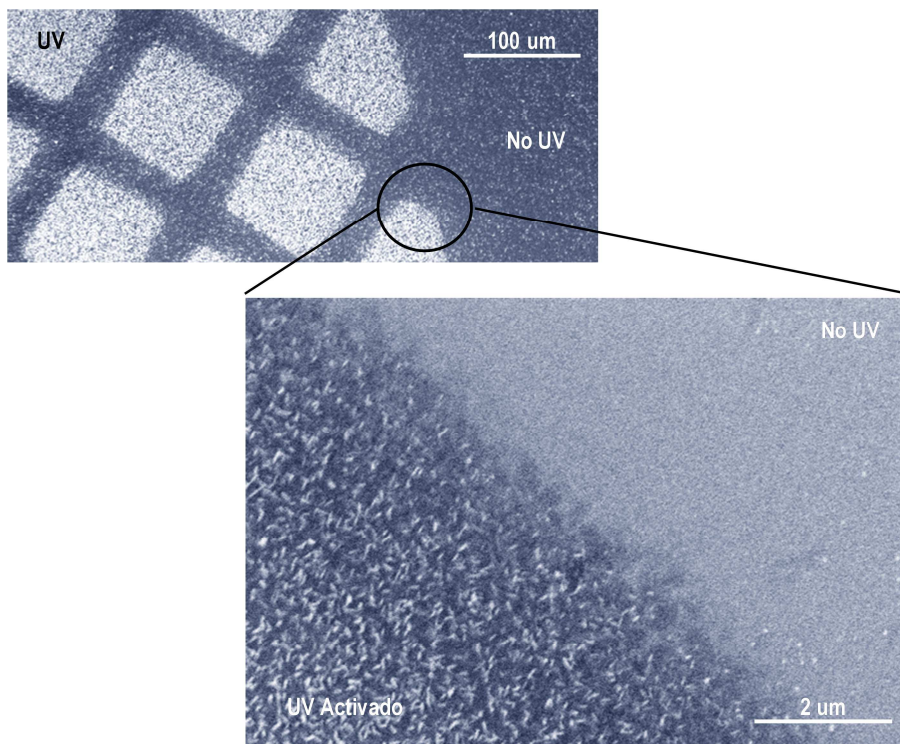


Figura 10. Imágenes SEM con diferentes aumentos del crecimiento de PdOEP sobre MESO-TiO₂ que muestra la formación de patrones de ONWs y el crecimiento en alta densidad de estos sobre la muestra irradiada.

III.4 Estudios “in situ” de XPS:

Hasta ahora, hemos demostrado el efecto de la preirradiación de los diferentes sustratos como potenciador de la formación ONWs y la viabilidad de utilizar este protocolo para la fabricación de patrones de crecimiento en la escala micrométrica. En el siguiente apartado se analizará en profundidad este efecto mediante experimentos “in situ” de Espectroscopía de Fotoemisión de electrones mediante rayos X (XPS). Estos experimentos nos permiten determinar de forma muy precisa la composición y entorno químico elemental en la superficie de los distintos sustratos utilizados: MICRO- y MESO-TiO₂, ITO y sustratos de referencia como TiO₂ compacto (monocristal de rutilo), Si(100) y sílice fundida desde las primeras etapas de crecimiento, i.e. para espesores equivalente de PdOEP inferiores a una decena de nanómetros.

Entre las ventajas de dicha metodología cabe resaltar que se evita la contaminación de las muestras por exposición al aire y que las medidas se realizan inmediatamente después de depositar los primeros nanómetros de ONWs, pudiéndose analizar en detalle el efecto de la preirradiación de los sustratos.

III.4.1-MESO-TiO₂:

III.4.1.1 Efecto de la iluminación con luz UV en el crecimiento de las fibras orgánicas:

La Fig. 11 reúne los resultados principales de los experimentos en cuanto a la condensación de PdOEP sobre superficies MESO-TiO₂ pretratadas con UV y sin pretratar (Fig.8 a-b), a una temperatura de sustrato de 150°C. Como referencia, se ha incluido en la Fig. 11a) el espectro de una película densa de PdOEP de 60nm de grosor, preparada en un experimento aparte pero bajo las mismas condiciones experimentales, crecida sobre un sustrato compacto, monocristalino y pulido a espejo de rutilo, TiO₂ (100).

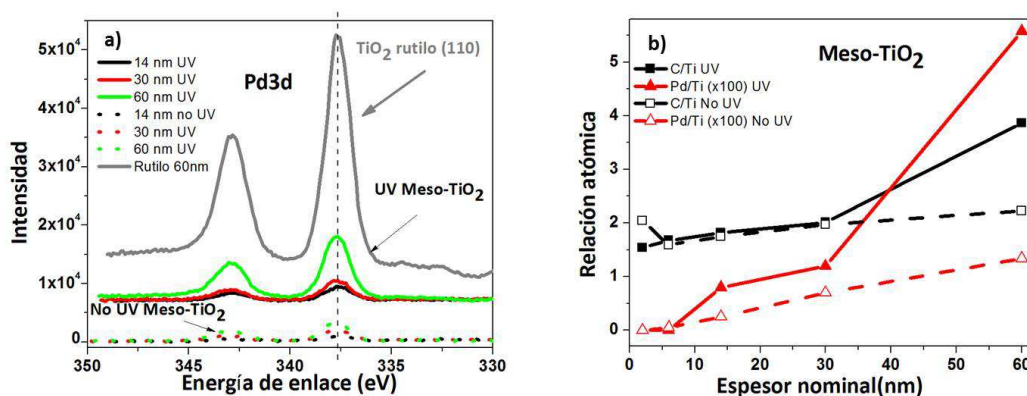


Figura11. a) Evolución de la señal Pd3d para espesores crecientes de deposición en los tres sustratos estudiados. b) Evolución de la relaciones atómicas C/Ti y Pd/Ti extraídas de las áreas de los picos de C1s, Ti2p y Pd3d.

El primer comentario que merece hacerse de los espectros recogidos en la Fig.11a) anterior, a juzgar por la simetría de las señales espectrales de Pd3d, la constancia en energía de enlace (337.5 eV) y la coincidencia con respecto a la película de referencia sobre rutilo TiO₂(100), es que en ambos sustratos y para todas las etapas de deposición, el Pd se encuentra en el mismo estado de oxidación formal, Pd(II), que es como se halla en la molécula de PdOEP. Los espectros de N1s y C1s (no mostrados aquí) también coinciden plenamente en forma y posición con los hallados para la

película de referencia. Todo ello sugiere que el proceso de adsorción de esta molécula transcurre sin reacción química de la misma con las especies superficiales que actúan de centros de nucleación en la superficie del TiO_2 , ya sea activado por la luz UV o no. Es importante resaltar que para las mismas condiciones de depósito sobre el sustrato compacto (rutilo monocristalino), la señal de Pd3d aumenta rápidamente desde espesores bajos debido a la formación de una capa homogéneamente distribuida de PdOEP, que se muestra en la Fig.12.

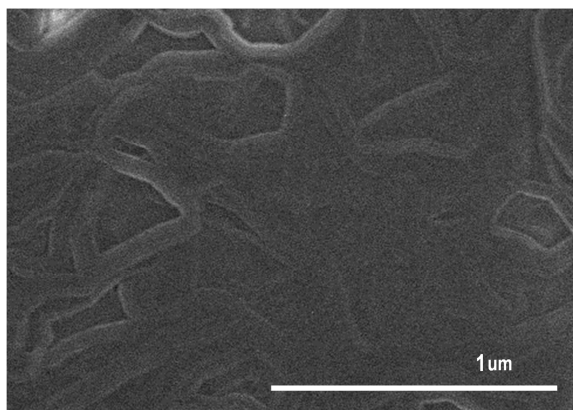


Figura 12. Micrografía SEM en sección normal correspondiente a un depósito de 60 nm de PdOEP crecido sobre un monocristal de TiO_2 Rutilo (100).

La Fig. 11b) refleja la evolución de la intensidad de la señal de Pd3d para espesores nominales (aquellos que se depositan simultáneamente en la balanza de cuarzo, a temperatura ambiente) crecientes para cada uno de los tres sustratos. Es importante señalar que por debajo de 14 nm no se ha detectan señales ni Pd ni de N en ninguna de estas dos situaciones, cuando si se observan cuando el mismo experimento se realiza sobre el sustrato de rutilo monocristalino. Este resultado, junto con la imagen de SEM en la Fig. 8-a), sugieren que una cantidad significativa de moléculas de PdOEP pudiera estar alojándose en el interior de los poros de los sustratos MESO- TiO_2 (como se demostrará en la Sección III.4). Para espesores iguales o superiores a 14 nm, el pico Pd3d va aumentando con la cantidad de PdOEP depositada, pero lo hace a distinta velocidad en uno y otro sustrato, como cabía esperar de las enormes diferencias observadas en las microfotografías de SEM de la Fig. 8.

En la Fig. 11 b) se presentan las relaciones de intensidad Pd/Ti y C/Ti que nos permiten obtener información cuantitativa acerca de la cantidad relativa de moléculas en la superficie. En primer lugar, es importante mencionar que en la superficie activada con UV hay una menor cantidad de carbono de partida, es decir, que el tratamiento

previo ha eliminado una parte de los contaminantes adsorbidos en la muestra. Este efecto está bien reportado en la literatura y se debe a la oxidación fotocatalítica de hidrocarburos que contaminan la superficie de las muestras en contacto con el ambiente [39], [40]. En todas las etapas del experimento de evaporación, las proporciones de Pd/Ti fueron significativamente mayores en la muestra pre-irradiada que en la no irradiada, y la diferencia aumenta a medida que se deposita más cantidad de PdOEP. Una tendencia similar se encuentra para la relación C/Ti. Estos resultados pueden interpretarse de varias maneras. En primer lugar, se puede suponer que la probabilidad de adsorción de la molécula gaseosa de PdOEP (coeficiente de adsorción o pegado) es superior en la superficie irradiada, como consecuencia de la generación de un mayor número de centros de anclaje en la misma por efecto de la luz, y por ello se condensarían sobre ella mayor número de moléculas. Por otro lado, también se puede suponer que las moléculas, una vez adsorbidas, presentan una movilidad suficiente como para difundirse al interior de los poros, y desaparecer así de la zona observable por XPS. De ser cierta esta hipótesis, esta movilidad debería ser mayor en el caso de la muestra no pretratada con UV, por la misma razón esgrimida anteriormente: la presencia de centros hidrofílicos en la muestra iluminada produciría una adsorción más fuerte de las moléculas de gas, que quedarían inmovilizadas en la superficie externa. También pudiera ser que la contaminación carbonosa existente en la superficie no irradiada facilitase la difusión superficial de la molécula adsorbida y su migración al interior de poros. Por otro lado, como veremos en la siguiente sección, es más favorable la adsorción de una molécula de PdOEP en el entorno de otra molécula previamente anclada a la superficie.

Sea como fuere, los resultados de XPS indican que la formación de los primeros núcleos cristalinos, que después darán lugar al crecimiento de ONWs, está favorecida sobre la superficie preiluminada. Los datos de XPS apoyarían esta interpretación: el bajísimo aumento de las relaciones Pd/Ti y C/Ti en la muestra no preirradiada, indica que la mayoría de las moléculas PdOEP que llegan a dicha superficie o no condensan (se reevaporan) o no permanecen expuestas en la superficie; por el contrario, el rápido aumento de estas proporciones para el sustrato preiluminado apoya la nucleación y el crecimiento de ONWs sobre la superficie.

III.4.1.2-ITO comercial:

Se han realizado experimentos completamente análogos a los previos, sobre dos piezas de ITO comercial, preirradiada y no preirradiada con luz UV. Y los resultados no son absolutamente coincidentes con los descritos para las superficies rugosas y porosas de MESO-TiO₂.

Así, en cuanto a la integridad de la molécula de PdOEP se refiere, las Figs. 13a) y b) se presenta la evolución de la señal de Pd3d para espesores crecientes de PdOEP, sobre ITO preirradiado y no preirradiado. La Fig.13b) es una ampliación de la Fig.13a), para permitir discernir entre las curvas espectrales a bajos espesores. Como se puede comprobar, también aquí la forma y posición de las señales de Pd3d es absoluta para las distintas etapas de condensación, y coincide plenamente con la obtenida para el depósito continuo, denso y grueso de referencia crecido sobre TiO₂ (100) presentado en el apartado anterior. Y como en los experimentos llevados a cabo sobre superficies de MESO-TiO₂, también las señales de N1s y C1s (no mostradas aquí) coinciden plenamente en forma y posición con los hallados para la película de referencia. La conclusión que se extrae es por tanto la misma: la adsorción de la PdOEP sobre los centros activos de la superficie del ITO transcurre sin que se vea afectado el estado químico de los átomos de Pd.

Sin embargo, cuando se analiza la evolución de las intensidades relativas de las señales procedentes del adsorbato (Pd4f, N1s y C1s) frente a la señal principal del sustrato (In3d), en las subfiguras Fig.13c) y d), surgen dos diferencias notables de comportamiento respecto de lo que acontece sobre MESO-TiO₂. La primera de ellas es que, sea la superficie del ITO preiluminada o no, durante las primeras etapas del proceso de condensación (2nm y 6 nm de espesor equivalente), ya se observan nítidamente las señales de fotoemisión del adsorbato, mientras que, recordemos, sobre el MESO-TiO₂ hicieron falta “depositar” 14 nm equivalentes para que comenzaran a ser discernibles. Este resultado indica que o bien el coeficiente de adsorción del PdOEP es mayor sobre el ITO que sobre el MESO-TiO₂, o las moléculas metalorgánicas, una vez adsorbidas sobre este sustrato poroso, migran al interior de sus poros, escapando a la detección por XPS.

Por otro lado, comparados entre si las dos superficies de ITO, durante estas dos primeras etapas, las relaciones Pd/In, N/In y C/In son mas altas en la superficie

preiluminada que en la superficie original, lo que si coincide con lo observado en MESO-TiO₂ para todas las dosis. Pero para dosis iguales o superiores a 14 nm equivalentes, la relación se invierte: la intensidad relativa de las señales procedentes del adsorbato son mayores en la superficie no preiluminada.

Para explicar estas diferencias en las intensidades relativas de las señales de XPS, tanto entre ambos sustratos (poroso el MESO-TiO₂, compacto el ITO), como entre las variantes preiluminadas y no preiluminadas de ellos, debemos recordar los dos factores fundamentales que afectan a la intensidad de una señal de fotoemisión de un adsorbato: en primer lugar, la cantidad de material adsorbido y expuesto en la superficie del sustrato (a mayor cantidad, mayor intensidad de las señales); en segundo lugar, el grado de dispersión del adsorbato (a mayor dispersión -menor tamaño medio de cristalito-, mayor intensidad de las señales).

Concretamente, en un experimento de condensación como los descritos, que se extiende desde 0 a 50-60 nm de espesor equivalente de adsorbato, el material que efectivamente se condensa, cuya cantidad no tiene porqué ser siempre equivalente, se consumirá en alguno de los siguientes procesos:

- a) - formación de los gérmenes de nucleación. Para ello, las moléculas metalorgánicas se deben adsorber, necesariamente, sobre la superficie del sustrato, por lo que la cantidad de ellas adsorbidas efectivamente crecerá con el coeficiente de pegado de la superficie y con la densidad de centros activos. Este proceso será relevante solo durante las primeras etapas del experimento (hasta unos pocos nm equivalentes), hasta que los centros activos de la superficie se saturen o hasta que desaparezcan fruto de procesos de aniquilación o recombinación mutua.
- b) – difusión de moléculas adsorbidas desde la superficie hacia el interior de los poros del sustrato. Este proceso disminuirá el número de moléculas detectadas por fotoemisión y terminará cuando se complete el llenado o el taponamiento de los poros.
- c) – el crecimiento de los microcristales de adsorbado, sean estos de la morfología que sea (capas continuas bidimensionales o agregados tridimensionales de distinta morfología (p.ej. ONWs.)). Este proceso, a diferencia de los dos anteriores, no está limitado en el tiempo. De aparecer agregados

tridimensionales, cuanto mayor sean sus dimensiones menos contribuirán las moléculas que los constituyen a la intensidad de la señal de fotoemisión, por la simple razón de que las moléculas del interior de estos agregados no serán visibles.

Teniendo en cuenta la extensión temporal de los tres procesos anteriores, la naturaleza porosa o no porosa de los dos sustratos empleados, y los tamaños de los distintos agregados de PdOEP observados por SEM y descritos en el apartado III.2 de este mismo Capítulo, cabe explicar la evolución de las intensidades relativas de fotoemisión (Pd/In, Pd/Ti, N/In, N/Ti, etc.) haciendo uso de los siguientes supuestos:

1.- en las primeras etapas, mientras dure la formación de gérmenes de nucleación, se producirá una adsorción mas eficiente en las superficies irradiadas, ya sean estas TiO_2 o ITO, que en las no irradiadas. Queremos en este punto aclarar que no vamos a realizar comparación alguna entre estos dos sustratos preiluminados, puesto que la naturaleza química, la concentración superficial, la localización superficial y la vida media de las especies generadas por la irradiación UV dependen notablemente de la naturaleza del sustrato.

2.- En el caso de MESO- TiO_2 , y mientras haya poros vacíos accesibles, parte de las moléculas difunden al interior de los poros. Por ello, para dosis equivalentes de PdOEP, se observa durante estas etapas mas adsorbato en los sustratos de ITO (compactos) que en los de TiO_2 mesoporoso.

3. - Una vez comenzado el crecimiento de estructuras tridimensionales, cuando éstas tengan una altura media (entendida por altura la dimensión alineada con la normal al sustrato) superior a 2-3 nm, la intensidad de las señales de fotoemisión dejará de aumentar. Ello explicaría que en el experimento sobre ITO preiluminado, donde se forman abundantes nanohilos que emergen hacia afuera de la superficie del sustrato, las intensidades relativas de las señales procedentes de PdOEP pasen a ser menores que en el experimento sobre ITO no preiluminado, donde las estructuras, con ser también grandes, permanecen tendidas sobre la superficie.

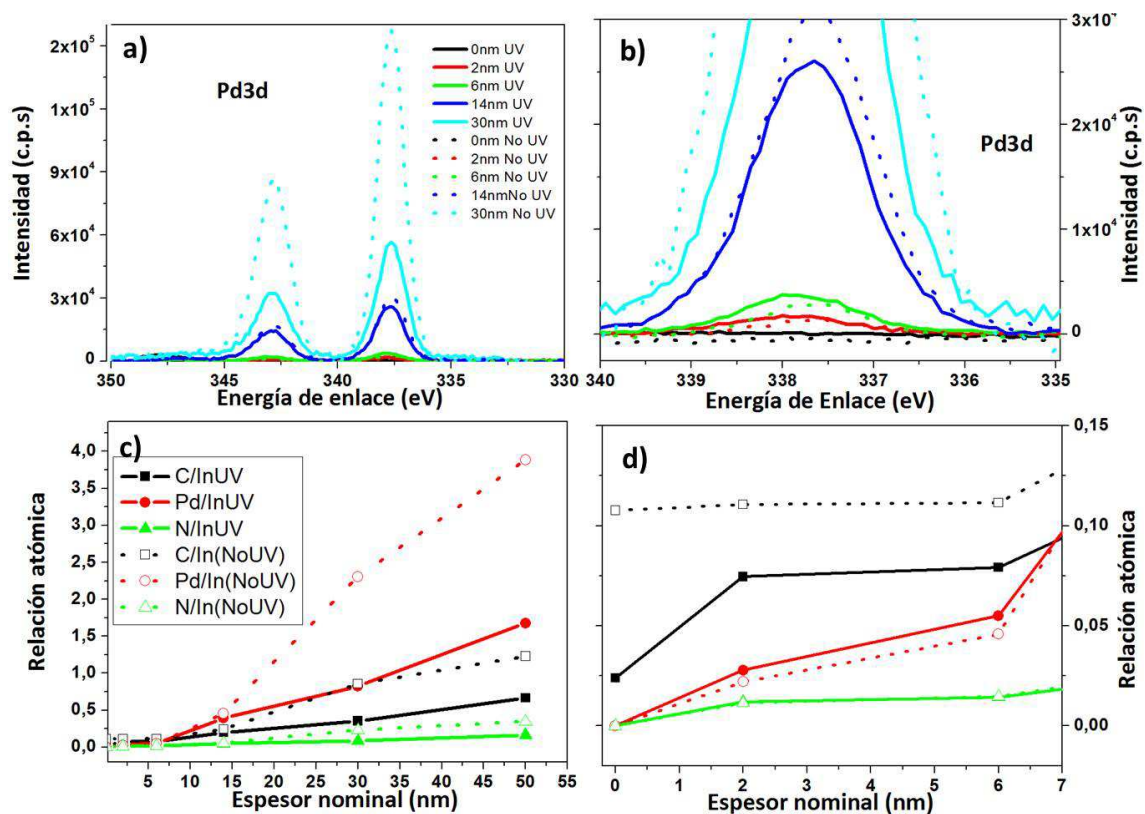


Figura 13. a) y b) Evolución de las señales del Pd3d en función del espesor nominal de PdOEP dosificado sobre superficies de ITO preiluminado y no preiluminado. c) y d) Evolución de las relaciones atómicas C/In, Pd/In y N/In extraídas de las áreas de los picos C1s, Ti2p, Pd3d y In3d.

Para tratar de ahondar en el origen de las diferencias observadas entre ITO pre y no iluminado, y confirmar los supuestos anteriores, se realizó un experimento adicional. Y es que en los experimentos ya presentados, realizados de manera secuencial, dosis a dosis, parte de los centros de nucleación fotogenerados con la luz UV podrían haber desaparecido espontáneamente de la superficie antes de que se dosificase vapor de PdOEP suficiente. Se realizó pues un experimento en el que se expusieron las dos piezas de ITO (preiluminado y no preiluminado), a una única dosis de PdOEP, equivalente a 50 nm de grosor. De esta manera, se primaría la influencia de la etapa de generación de gérmenes de nucleación en el balance total adsorbido.

La Fig.14 presenta los espectros de N1s (izquierda) y de Pd3d (derecha) correspondientes a este experimento en ambas situaciones. Tanto una como otra señal, ambas procedentes del adsorbato, son más intensas en la muestra que ha sido preiluminada, lo que prueba que se ha condensado sobre esta superficie mayor cantidad de PdOEP. Este resultado es concordante con el del experimento secuencial anterior (en sus primeras etapas), y vendría a corroborar el hecho de que la preiluminación aumenta la concentración superficial de centros de adsorción y nucleación, sobre los que crecerían grandes agregados (los nanohilos) de los que, a larga, solamente las moléculas situadas en la superficie de los mismos contribuirían a la intensidad de las señales de fotoemisión.

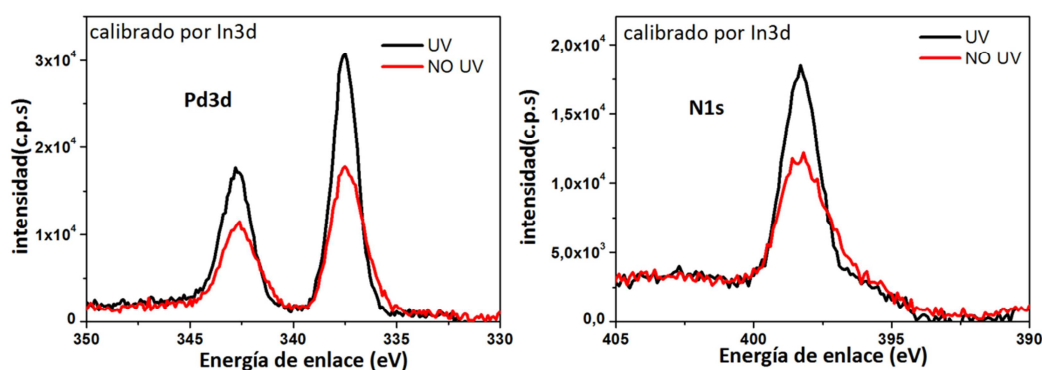


Figura 14. Picos de fotoemisión de N1s (izquierda) y Pd3d (derecha) de las muestras de PdOEP sobre ITO (50 nm) preiluminado (línea negra) y no preiluminado (línea roja).

Las imágenes SEM de estas dos últimas muestras se presentan en la Fig.15. Esas imágenes demuestran por si solas el crecimiento favorable de ONWs emergiendo de la superficie preirradiada, mientras que en la superficie original se forman agregados orgánicos horizontales tendidos sobre la superficie

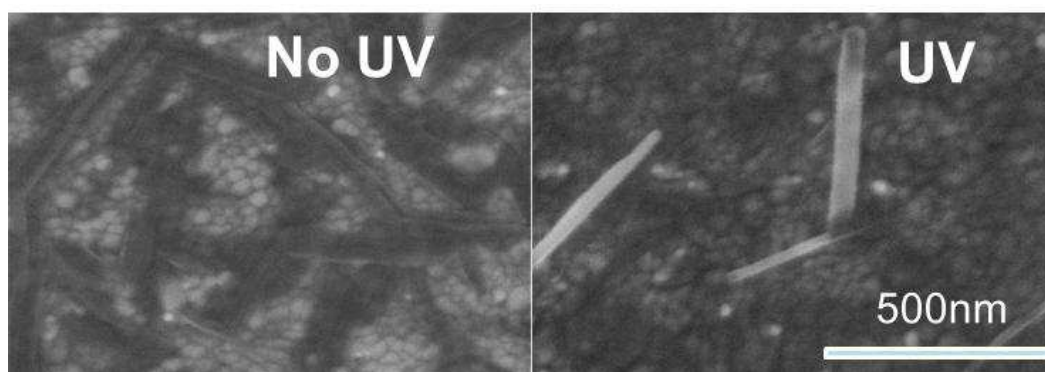


Figura 15. Imágenes SEM los recubrimientos de PdOEP sobre las superficies de ITO comercial original (izquierda) y preiluminado (derecha).

III.5 Simulación por dinámica molecular de la adsorción de PdOEP sobre TiO_2 , TiO_2 pre-iluminado y patrones nanométricos:

La adsorción preferente de moléculas de PdOEP sobre el TiO_2 e ITO pre-iluminados se deben, presumiblemente, a interacciones específicas entre las moléculas y los sitios hidrofílicos (grupos OH) generados en las superficies de estos óxidos. Este tipo de efecto se ha reportado con anterioridad en procesos en disolución [36], y en este capítulo hemos mostrado que es un factor determinante también en procesos de adsorción de moléculas desde fase vapor. En esta sección se analizará este efecto mediante simulaciones de dinámica molecular (MD), que permiten modelar el comportamiento de las primeras moléculas que llegan a la superficie del óxido. Para ello se ha seleccionado como superficie modelo la cara (101) correspondiente a TiO_2 anatasa, asumiendo tres estados de superficie diferentes: original, hidroxilada (superficie tras el tratamiento previo con UV) y por último, con patrones nanométricos combinando ambos estados. Esta última situación intenta modelar la adsorción de PdOEP en superficies de anatasa con alternancia de dominios hidrofóbicos/hidrofílicos (cf. Fig. 9-10).

La Figura 16 muestra la disposición de los átomos en una estructura relajada de TiO_2 en su fase Anatasa, mostrando la superficie (101) con la terminación que hemos llamado original (a) e hidroxilada (b) [64].

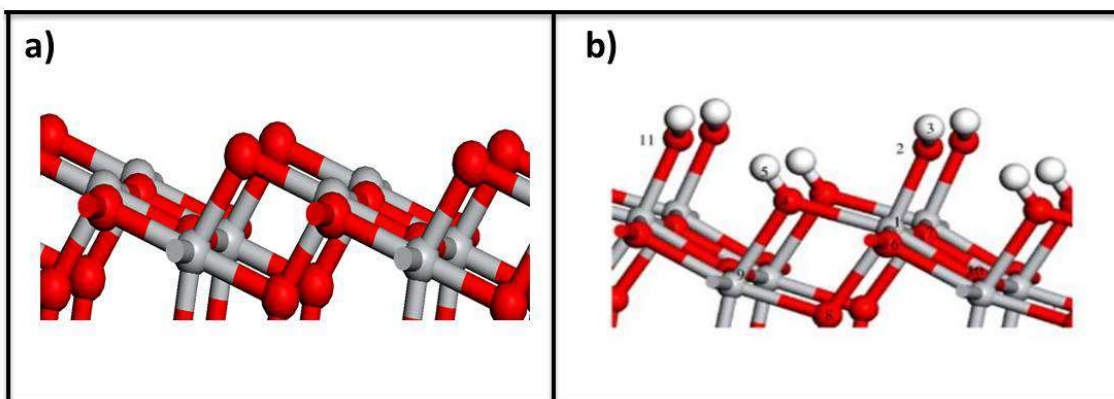


Figura 16. Esquema tridimensional de una superficie de anatasa (101) completamente hidroxilada, donde las bolas rojas representan átomos de oxígeno, la grises representan átomos de titanio y las blancas representan átomos de hidrógeno.

Los detalles sobre las cargas y los campos de fuerza empleados en las simulaciones se describieron en la parte experimental de este Capítulo. En la Fig. 17 se recogen los resultados característicos de las simulaciones de dinámica molecular realizadas sobre los tres modelos superficiales considerados. En estas simulaciones, la molécula de PdOEP se ha representado con la geometría que hemos calculado para su estado relajado de mínima energía, de acuerdo con los procedimientos indicados en la parte experimental de este mismo Capítulo. En los dibujos de la Fig. 17, cada átomo de Pd aparece en color verde, los átomos de N en color azul, los de C en gris y los H en blanco.

Como puede apreciarse en las figuras, existen diferencias entre la adsorción en las superficies no-hidroxiladas, totalmente hidroxiladas y en los patrones alternados. Por un lado, las moléculas PdOEP interactúan más fuertemente con las superficies hidroxiladas que con las no hidroxiladas (“originales”). De hecho, en las simulaciones de la superficie original, las moléculas se adsorben en una sola de las dos caras de la superficie (Fig.17 a), quedando la otra completamente libre de adsorbato, lo que sugiere que las interacciones de tipo porfirina-porfirina son mucho más fuertes que las interacciones de porfirina-superficie. Y las pocas moléculas que interaccionan con la superficie del sustrato lo hacen a través de átomos de H de los sustituyentes etil, nunca a través de átomos del anillo porfirínico.

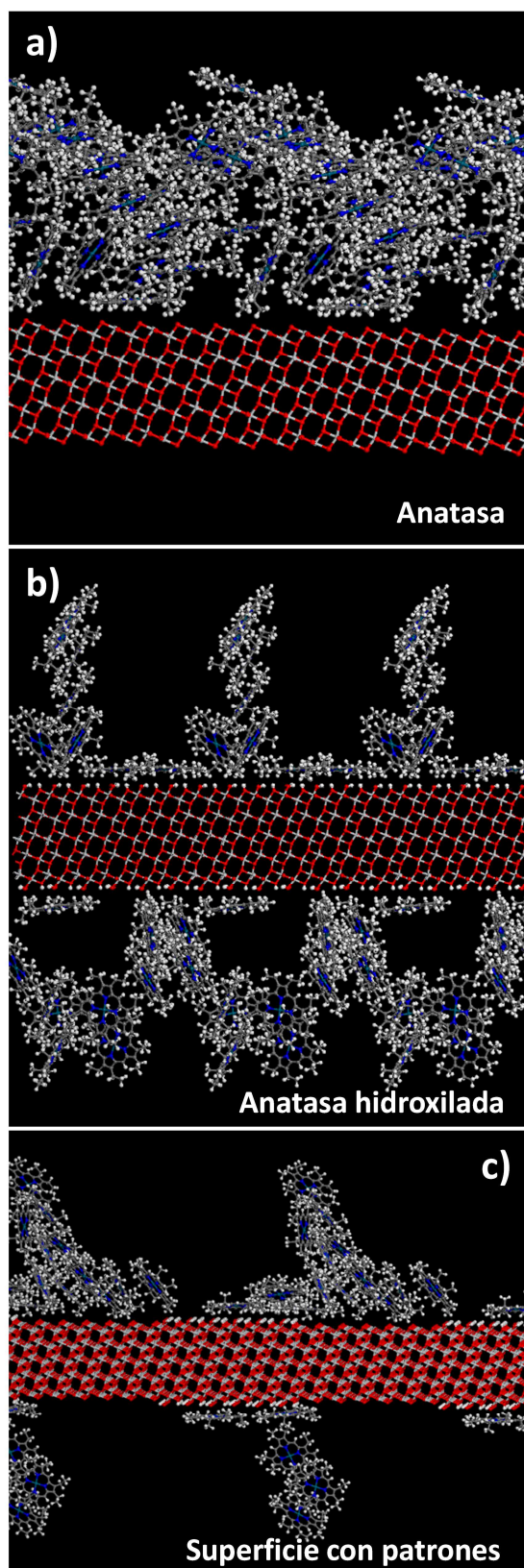


Figura 17. Simulaciones instantáneas de dinámica molecular, para la superficie de anatasa TiO_2 (101): a) original, (b) totalmente hidroxilada, y c) con patrones alternados de áreas hidroxiladas y no-hidroxiladas.

Por su parte, como puede observarse en la Fig.17 b), en las superficies hidroxiladas se adsorbe primero una monocapa completa de moléculas, que se orientan con el anillo porfirínico paralelo a la superficie. El resto de moléculas se adsorben sobre esta primera capa, formando agregados tridimensionales. A la larga, algunas de ellas terminan por condensarse mediante interacción planoparalela de las respectivas nubes π [11].

Esta diferencia en la adsorción sobre superficies puede racionalizarse en términos de las energías de adsorción. Para obtener datos de este parámetro, se realizaron simulaciones más largas, con una sola molécula de PdOEP adsorbida en cada superficie. Las energías de adsorción, tras un promedio en más de 20 ns de simulación, son de -33,5 kcal/mol y de -54,9 kcal/mol en las superficies originales e hidroxiladas, respectivamente. Estos valores evidencian claramente que el cubrimiento total de las superficies hidroxiladas es más estable, dado al mayor valor absoluto de la energía de adsorción. Además de esta interacción preferencial de las moléculas de PdOEP con las superficies hidroxiladas, las instantáneas de la Fig.17 a) y b), también reflejan el contraste entre el caso hidroxilado, en el que se forma una primera monocapa de moléculas orgánicas en la superficie (b), con respecto a la aglomeración en forma de una capa gruesa no estructurada crecida en un lado de la anatasa en superficies originales (a). Una evidencia adicional en este sentido es proporcionada por la simulación donde se han impuesto la formación de patrones. Los resultados en la Fig.17- c) muestran que el área hidroxilada tiene una enorme capacidad para la adsorción de moléculas en forma de una primera monocapa. Esta primera monocapa favorece la aglomeración preferencial de moléculas adicionales en forma de una nanoestructura 1D. En las zonas no hidroxiladas, se observa que las moléculas se adsorben en un solo lado de la anatasa y de forma menos ordenada que sobre la parte hidroxilada.

Las simulaciones se encuentran en buena concordancia con las observaciones experimentales sobre el efecto de la luz en el crecimiento de las ONWs (Figs 6-10), si se tiene en cuenta que su estado de hidroxilación convierte sus superficies en superhidrófilas (Fig. 1) [48][41][11]. De esta manera, las superficies activadas con luz UV (hidroxiladas en el caso de las simulaciones) muestran un crecimiento preferente de ONWs. Cabe mencionar que este efecto puede ser compatible con la eliminación fotocatalítica de carbono superficial evidenciado por los experimentos de XPS, un

efecto reivindicado por algunos autores para justificar el cambio en las propiedades de mojado de estos óxidos.

III-6. Efecto de temperatura de los sustratos y tipo de porosidad en la formación de materiales híbridos:

En la primera parte de este capítulo, se ha mostrado que la deposición de la PdOEP en las películas delgadas MESO-TiO₂ podría conducir ya sea al crecimiento de una alta densidad de ONWs (para las superficies de preiluminados, Fig. 8 b) y 10) o a la coloración de la muestra sin la presencia en la superficie de estructuras orgánicas (Fig. 8 a). De hecho, los espectros de UV-Vis y de fluorescencia (Fig. 18) de estas muestras indican que todas contienen cantidades comparables de PdOEP.

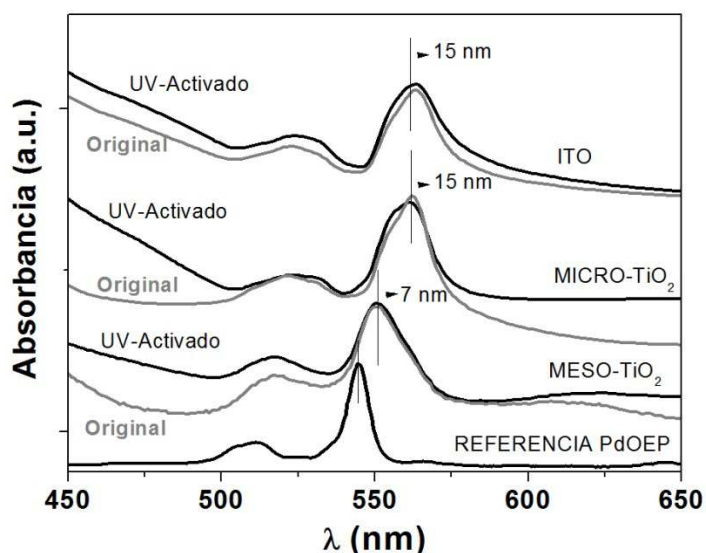


Figura 18. Espectros de absorción visible de PdOEP condensada sobre sustratos de ITO, MICRO-TiO₂ y MESO-TiO₂, tanto en situación original como tras ser previamente iluminados con luz UV. Como referencia se incluye también el espectro de PdOEP diluida en etanol.

Los espectros UV-Vis presentados en la Fig.18 muestran las bandas de absorción típicas de la molécula PdOEP, localizadas en las proximidades de 520 y 550 nm, en posiciones similares para ambas situaciones de activación, pero con corrimientos que dependen de la naturaleza del sustrato. Así, las bandas de absorción de PdOEP en el MESO-TiO₂ están ligeramente desplazadas (7 nm) hacia el rojo con respecto al espectro de moléculas aisladas en etanol (ver la referencia en disolución en la Fig.18). Este efecto está en buena concordancia con la incorporación de moléculas orgánicas dentro

de la estructura porosa de TiO_2 debido al cambio del entorno dieléctrico de la molécula [40]. Por otro lado, estas bandas aparecen mucho más desplazadas (15 nm) para las muestras MICRO- TiO_2 e ITO lo que puede ser una indicación de la formación de agregados de mayor tamaño sobre la superficie de estos sustratos microporosos (Fig. 6 a-b).

Dentro del mismo sustrato, la única diferencia reseñable entre la superficie preiluminada y la no preiluminada es la altura de la línea base entre 450 y 500 nm. Esta característica espectral se debe a la dispersión de la luz de esa de la longitud de onda, por centros dispersantes de dimensiones medias del mismo orden. En este caso, las nanofibras orgánicas de varias micras de longitud y unos ~ 100 nm de diámetro que, como hemos visto en apartados anteriores, se forman con preferencia en las superficies preiluminadas.

Estos resultados indican que en el caso de sustratos con porosidad abierta o accesible las condiciones de crecimiento estándar conducen por un lado a la formación de ONWs (de forma exaltada en los sustratos preirradiados) pero también a la difusión de las moléculas orgánicas en el interior de la microestructura columnar dando lugar a láminas híbridas $\text{TiO}_2/\text{PdOEP}$.

A continuación se analizará el papel jugado por otro parámetro experimental crítico en el crecimiento de ONWs y, por lo que se mostrará posteriormente, en la formación de láminas híbridas: la temperatura del sustrato durante la deposición. Así se ha establecido experimentalmente con anterioridad que la temperatura óptima a partir de la cual se forman nanohilos orgánicos monocristalinos ($T_{\text{sustratos}}$) está relacionada con la temperatura de sublimación del material a una presión dada ($T_{\text{Sublimación}}$), según la expresión mediante $T_{\text{sustratos}} \geq 0.5-0.6 T_{\text{Sublimación}}$. En el caso de PdOEP, a una presión de 0.020 mbar de Ar, esta temperatura está en torno a 150 °C. En las siguientes figuras se comparan los resultados del análisis mediante RBS (Fig.19) y microscopía SEM (Fig. 20) de muestras preparadas por condensación de PdOEP sobre MESO- TiO_2 sin preiluminar, a temperatura ambiente (RT, 25°C) y a 150°C (condiciones estándar).

Para una muestra preparada a 150 °C, el espectro de RBS (Fig. 19) presenta una señal de Pd muy aplanada, de anchura comparable a la de la señal de Ti, lo que indica que el Pd se distribuye homogéneamente a lo largo de toda el espesor de la película de TiO_2 (línea de color negro). Por el contrario, al realizar la evaporación con el sustrato a

temperatura ambiente, esta señal aparece como un pico relativamente agudo, a energía ligeramente mayor que en el caso anterior, y mucho mas estrecho que la señal de Ti del espectro, que es lo que cabe esperar de Pd localizado mayoritariamente en la superficie de la película de TiO₂ (Fig.19 línea gris).

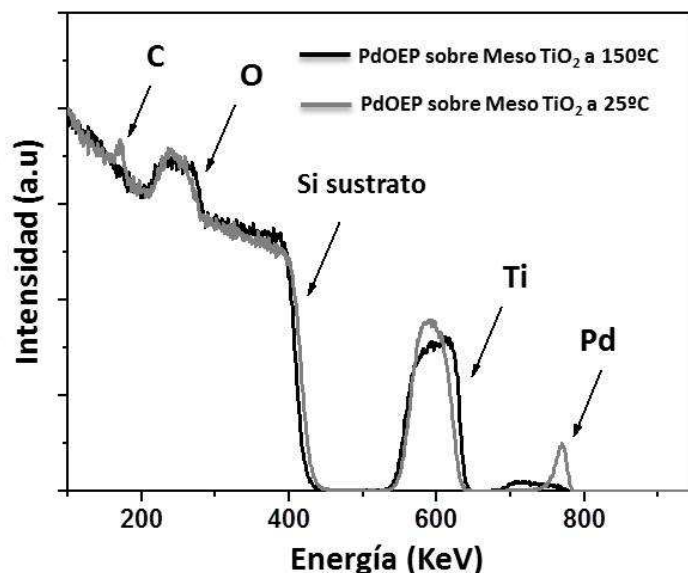


Figura 19. Espectros de RBS correspondientes a dos deposiciones en vacío de PdOEP sobre MESO-TiO₂ (original) a 150°C (negro) y a temperatura ambiente (gris).

Los espectros anteriores se han simulado con el programa SIMNRA 6.0, a partir de dos modelos estratigráficos diferentes. Para el caso del experimento realizado a temperatura ambiente, se ha supuesto que el material está formado por dos capas: una exterior, constituida de Pd y C (simulando la molécula de PdOEP) y otra interior constituida de Ti, O y C). Y para el experimento realizado a 150°C se ha supuesto que el material está constituido por tres capas superpuestas, donde se mezclan en distinta proporción Pd, C, O y Ti. Nótese que en ningún momento se ha introducido N en el análisis, dada la imposibilidad de discernir entre este elemento y O.

Los valores deducidos para las concentraciones atómicas de Ti, O, Pd y C dentro de cada una de las capas de los modelos estratigráficos anteriores, y para el grosor de éstas, están recogidos en las Tablas 2 y 3. Y como complemento, en las Figs. 20 y 21 se comparan entre si los espectros reales y los simulados. Como puede apreciarse, la coincidencia entre espectros experimentales y simulados es plena.

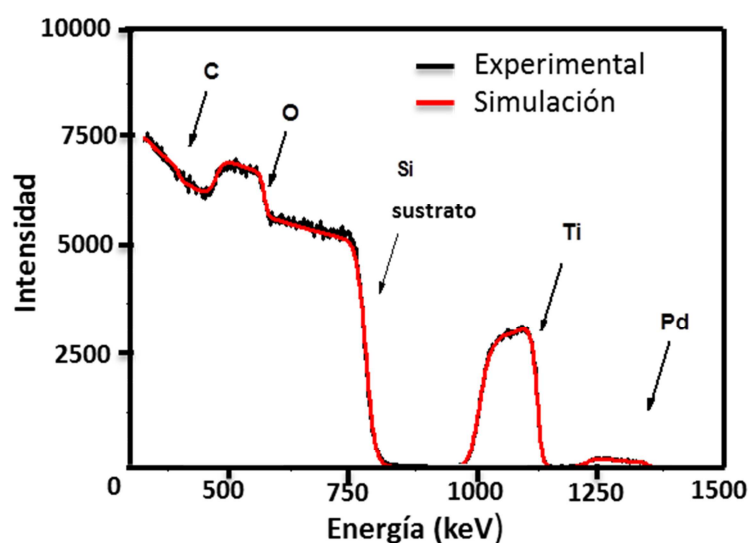


Figura 20. Espectros RBS (experimental y simulado) de PdOEP condensado a temperatura ambiente sobre Meso-TiO₂.

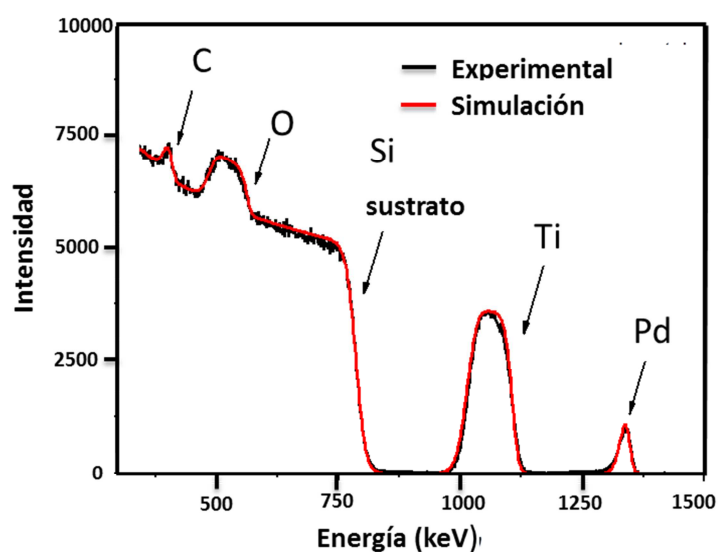


Figura 21. Espectros RBS (experimental y simulado) de PdOEP infiltrado a 150°C en Meso-TiO₂.

En buena concordancia con los resultados ópticos, las medidas de RBS del depósito de PdOEP sobre Meso-TiO₂ a 150°C confirman la incorporación o infiltración de las moléculas orgánicas a lo largo de todo el espesor del material anfitrión, llenando los huecos disponibles dentro de la estructura columnar del semiconductor inorgánico Meso-TiO₂ (Tabla 3, Fig.21). La distribución de la PdOEP en esta capa porosa no es del todo homogénea, sino que ha sido preciso, para cuadrar la simulación, la inclusión de 3 estratos de composición ligeramente distinta, que reflejan

un gradiente en la concentración de Pd. Contra todo pronóstico, los resultados numéricos del ajuste indican que la zona exterior de la película de TiO₂, sobre la que se produce la llegada de los vapores de PdOEP y donde debe ocurrir necesariamente la mayor parte de la adsorción, se encuentra empobrecida en PdOEP respecto de la zona profunda cercana al sustrato (de Si(100), en este caso, para permitir su análisis por RBS).

Por el contrario, en los experimentos realizados a temperatura ambiente (Tabla 2, Fig.20), los resultados de RBS son los que corresponden a una localización de las moléculas de PdOEP exclusivamente sobre la superficie externa de la película de TiO₂.

Tabla 2. Espesores equivalentes simulados a partir de datos de RBS de una deposición a temperatura ambiente de PdOEP sobre MESO-TiO₂.

	Espesor (10 ¹⁵ at/cm ²)	[Ti] (at. %)	[O] (at. %)	[Pd] (at. %)	[C] (at. %)
Superficie	215	-	-	2,6	97,4
↓	1035	26,5	55,4	-	18,1
Sustrato					
Total	1250				

Tabla 3. Espesores equivalentes simuladas a partir de datos de RBS de una deposición a Ts=150°C de PdOEP sobre MESO-TiO₂.

	Espesor (10 ¹⁵ at/cm ²)	[Ti] (at. %)	[O] (at. %)	[Pd] (at. %)	[C] (at. %)
Superficie	430	23,5	50,9	0,2	25,4
↓	465	21,9	49,0	0,3	28,8
Sustrato	440	19,0	44,9	0,3	35,8
Total	1335				

Estos resultados están en perfecta concordancia con las imágenes SEM en sección transversal mostradas en la Fig.22. Para el primer caso, condensación a 150°C, la micrografía no presenta ningún rasgo característico de nanoestructuras orgánicas sobre la superficie, lo que es compatible con la infiltración homogénea de las moléculas de PdOEP en la estructura porosa. Mientras tanto, la imagen correspondiente a la muestra

preparada a temperatura ambiente, refleja el crecimiento de un depósito orgánico en la parte superior de la nanoestructura columnar del sustrato.

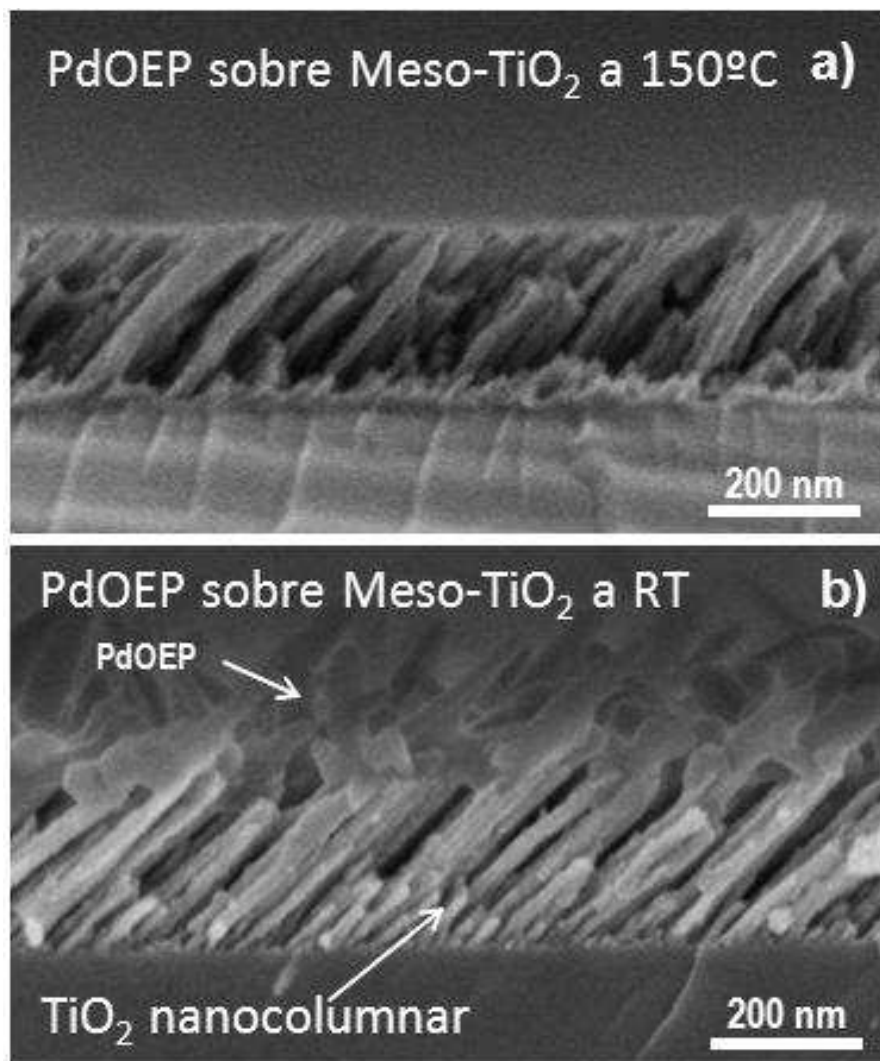


Figura 22. Imágenes SEM en sección transversal correspondientes a la condensación de PdOEP sobre MESO-TiO₂: a) a 150 °C y b) a temperatura ambiente.

Como puede apreciarse en los diagramas de difracción de rayos X de la Fig.23, las muestras de PdOEP depositadas sobre MESO-TiO₂ a temperatura ambiente, MICRO-TiO₂ y sílice fundida a 150 °C de temperatura de sustrato presentan un pico de difracción en torno a 7.95° (2θ) correspondiente al plano (1-10) de la PdOEP [64]. En estos tres casos, se debe a la formación de cristales de PdOEP en la superficie, como se ha podido observar en las Figs 6 a) y 22 b). Sin embargo, no se observa ningún pico de difracción en la muestra de PdOEP sobre MESO-TiO₂ a 150°C, lo que indica que el tamaño medio de los cristalitos del material orgánico infiltrado es nanométrico, al estar

bloqueado su crecimiento por el propio tamaño de los poros de la estructura de MESO-TiO₂ en la que se encuentran alojados.

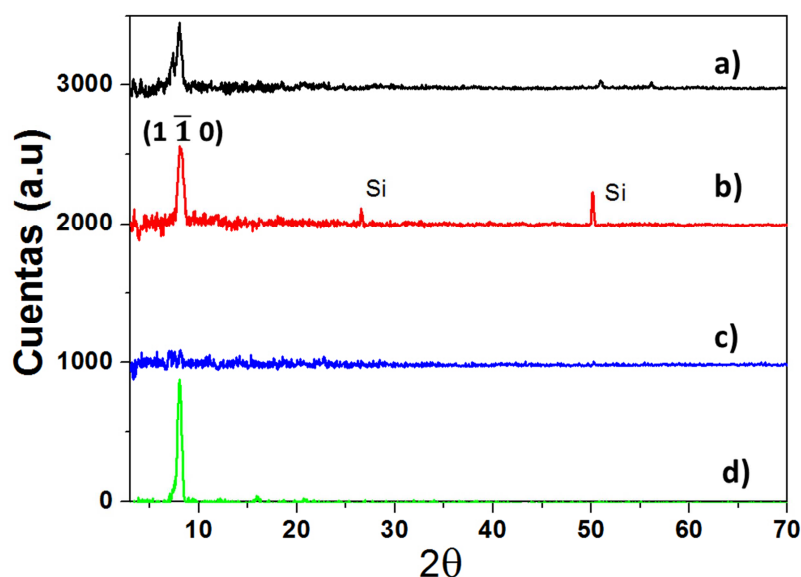


Figura 23. Diagrama de difracción de rayos X de la PdOEP sobre: a) MESO-TiO₂ a temperatura ambiente, b) MICRO-TiO₂ (no preiluminado) a 150 °C, c) MESO-TiO₂ (activado con UV) a 150 °C, y d) sobre sílice fundida a 150 °C.

Es importante señalar que para obtener este depósito de forma homogénea hay que controlar tres parámetros experimentales críticos durante la deposición:

- En primer lugar, las condiciones de alta presión relativas (0.020 mbar) durante la deposición disminuyen la direccionalidad de las moléculas orgánicas producidas por las colisiones de la PdOEP con las moléculas gaseosas de Ar [65]. Es importante remarcar que para 0.02 mbar, el recorrido libre medio de una molécula con este tamaño es del orden de 1 mm. Esta distancia es mucho menor que la separación evaporador-sustrato (80 mm), lo que significa que las moléculas de PdOEP tienen múltiples colisiones con átomos de Ar lo que hace que pierdan totalmente la direccionalidad.
- En segundo lugar, el aumento de la temperatura del sustrato conduce a un aumento en la difusión superficial de la molécula de PdOEP y favorece también la revaporación, lo que podría explicar el empobrecimiento de Pd en la superficie de la muestra infiltrada.

- Finalmente, el espesor depositado de PdOEP. Para espesores altos de PdOEP el sistema poroso de TiO_2 se satura y comienza el crecimiento sobre la superficie del sustrato. Como además hemos visto a lo largo de este capítulo la fotoactivación de los sustratos aumenta enormemente el coeficiente de pegado de las moléculas, lo que afecta a la densidad en la formación de ONWs.

Según nuestro conocimiento, esta metodología de incorporación homogénea de moléculas orgánicas en vacío por vía seca en sustratos porosos es totalmente nueva. Esta metodología de fabricación abre una nueva vía para la fabricación de nanomateriales híbridos “host-guest” con nanoestructura controlada en un solo paso. Tanto la fabricación del material “hospedador”, como la iluminación a través de máscaras y la evaporación del material “huésped” pueden realizarse en el mismo reactor, evitando contaminaciones superficiales en las intercaras entre los distintos materiales y abaratando costes de fabricación y procesamiento. Esta metodología también permite la incorporación simultánea de dos o mas moléculas orgánicas de variada naturaleza, como se verá en el capítulo posterior en el que se desarrollaran emisores de luz blanca basados en la incorporación homogénea de rubreno y TPP, en matrices porosas de SiO_2 .

IV. Conclusiones:

Los resultados presentados en el apartado anterior permiten extraer las siguientes conclusiones relativas a factores que afectan al proceso de condensación de PdOEP sobre superficies óxido de distinta rugosidad y porosidad, así como estado de activación superficial.

1.-La iluminación con UV transforma las superficies de los dos óxidos semiconductores ensayados, cualquiera que sea su microestructura, desde hidrofóbicas en superhidrofílicas. Esta transformación favorece la adsorción posterior de moléculas de PdOEP, aumentando la densidad de centros de adsorción y nucleación.

3.-El aumento en el coeficiente de pegado medio provocado por la preiluminación UV favorece la formación de nanohilos monocristalinos de PdOEP, de hasta varias micras de longitud y aproximadamente 100 nm de anchura.

4.-La densidad superficial de nanohilos formados en superficies irradiadas crece con la rugosidad superficial: 1.5 ONWs μm^{-1} en MICRO-TiO₂ y 20 ONWs μm^{-1}

5.-La activación superficial de TiO₂ e ITO mediante luz UV se puede emplear para dirigir el depósito de patrones litográficos de nanohilos y otros agregados moleculares de PdOEP.

6.-La adsorción de la molécula de PdOEP sobre superficies de TiO₂ e ITO, transcurre sin reacción química de la misma con las especies superficiales que actúan de centros de nucleación, ya sean estas activadas por luz UV o no.

7.-La presencia de centros hidrofílicos en la superficie de TiO₂, aumenta la energía de adsorción de las moléculas de PdOEP, que quedan inmovilizadas en los centros de adsorción, a 150°C.

8.-En ausencia de centros hidrofílicos en la superficie de TiO₂, se debilita la energía de adsorción de las moléculas de PdOEP, que tienden a condensarse unas sobre otras, y se favorece su difusión desde los centros de adsorción al interior de los mesoporos del sustrato.

9.-La migración de las moléculas del PdOEP hacia el interior de los mesoporos del sustrato MESO-TiO₂ da lugar a la formación de nanocristales, cuyo tamaño está

limitado por las dimensiones de los poros. Se forma así una capa delgada de material híbrido orgánico/óxido.

V. Bibliografía:

- [1] B. Kippelen and J. L. Brédas, “Organic photovoltaics,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 2, no. 3, p. 251, 2009.
- [2] Y. Sun, Y. Liu and D. Zhu, “Advances in organic field-effect transistors,” *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 1, p. 53, 2005.
- [3] C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu and D. Zhu, “Semiconducting π -Conjugated Systems in Field-Effect Transistors: A Material Odyssey of Organic Electronics,” *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 4, pp. 2208–2267, 2012.
- [4] C. G. Claessens, U. Hahn and T. Torres, “Phthalocyanines: from outstanding electronic properties to emerging applications,” *Chem. Rec.*, vol. 8, no. 2, pp. 75–97, Jan. 2008.
- [5] M. T. Lloyd, J. E. Anthony and G. G. Malliaras, “Photovoltaics from soluble small molecules,” *Mater. Today*, vol. 10, no. 11, pp. 34–41, Nov. 2007.
- [6] T. J. Shin, H. Yang, M. Ling, J. Locklin, L. Yang, B. Lee, M. E. Roberts, A. B. Mallik and Z. Bao, “Tunable Thin-Film Crystalline Structures and Field-Effect Mobility of Oligofluorene–Thiophene Derivatives,” *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 24, pp. 5882–5889, Nov. 2007.
- [7] F. S. Kim, G. Ren and S. a. Jenekhe, “One-Dimensional Nanostructures of π -Conjugated Molecular Systems: Assembly, Properties and Applications from Photovoltaics, Sensors and Nanophotonics to Nanoelectronics,” *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 3, pp. 682–732, Feb. 2011.
- [8] A. N. Aleshin, “Polymer Nanofibers and Nanotubes: Charge Transport and Device Applications,” *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 1, pp. 17–27, Jan. 2006.
- [9] S. C. Hernandez, D. Chaudhuri, W. Chen, N. V. Myung and A. Mulchandani, “Single Polypyrrole Nanowire Ammonia Gas Sensor,” *Electroanalysis*, vol. 19, no. 19–20, pp. 2125–2130, Oct. 2007.

- [10] J. Huang, S. Virji, B. H. Weiller and R. B. Kaner, "Polyaniline nanofibers: facile synthesis and chemical sensors.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 2, pp. 314–5, Jan. 2003.
- [11] A. Borrás, O. Gröning, M. Aguirre, F. Gramm and P. Gröning, "One-step dry method for the synthesis of supported single-crystalline organic nanowires formed by π -conjugated molecules." *Langmuir*, vol. 26, no. 8, pp. 5763–71, Apr. 2010.
- [12] Q. Tang, L. Li, Y. Song, Y. Liu, H. Li, W. Xu, W. Hu and D. Zhu, "Photoswitches and Phototransistors from Organic Single-Crystalline Sub-micro/nanometer Ribbons," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 18, pp. 2624–2628, Sep. 2007.
- [13] G. A. O'Brien, A. J. Quinn, D. A. Tanner and G. Redmond, "A Single Polymer Nanowire Photodetector.," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 18, pp. 2379–2383, Sep. 2006.
- [14] S. Berson, R. De Bettignies, S. Bailly and S. Guillerez, "Poly(3-hexylthiophene) Fibers for Photovoltaic Applications," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 8, pp. 1377–1384, May 2007.
- [15] D. O'Carroll, I. Lieberwirth and G. Redmond, "Microcavity effects and optically pumped lasing in single conjugated polymer nanowires.," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 2, no. 3, pp. 180–4, Mar. 2007.
- [16] R. J. Tseng, R. Chan, V. C. Tung and Y. Yang, "Anisotropy in Organic Single-Crystal Photovoltaic Characteristics," *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 3, pp. 435–438, Feb. 2008.
- [17] F. S. Kim, G. Ren and S. A. Jenekhe, "One-Dimensional Nanostructures of π -Conjugated Molecular Systems: Assembly, Properties, and Applications from Photovoltaics, Sensors and Nanophotonics to Nanoelectronics.," *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 3, pp. 682–732, Feb. 2011.

- [18] A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, S. A. Jenekhe, Z. Bao and Y. Xia, "Introducing organic nanowire transistors," *Materials Today*, vol. 11. pp. 38–47, 2008.
- [19] S. Liu, W. M. Wang, A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld and Z. Bao, "Controlled Deposition of Crystalline Organic Semiconductors for Field-Effect-Transistor Applications.," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 12, pp. 1217–1232, Mar. 2009.
- [20] Y. S. Zhao, J. Wu and J. Huang, "Vertical organic nanowire arrays: controlled synthesis and chemical sensors.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 9, pp. 3158–9, Mar. 2009.
- [21] Y. S. Zhao, P. Zhan, J. Kim, C. Sun and J. Huang, "Patterned Growth of Vertically Aligned Organic Nanowire Waveguide Arrays.," *ACS Nano*, vol. 4, no. 3, pp. 1630–1636, 210AD.
- [22] K. Xiao, A. J. Rondinone, A. A. Paretzky, I. N. Ivanov, S. T. Retterer and D. B. Geohegan, "Growth, Patterning and One-Dimensional Electron-Transport Properties of Self-Assembled Ag-TCNQF 4 Organic Nanowires," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 18, pp. 4275–4281, Sep. 2009.
- [23] J. Weickert, R. B. Dunbar, H. C. Hesse, W. Wiedemann and L. Schmidt-Mende, "Nanostructured organic and hybrid solar cells.," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 16, pp. 1810–28, Apr. 2011.
- [24] M. Wang, Y. Yang, K. Deng and C. Wang, "Electric-Field-Induced Alignment of Charged Organic Nanowires.," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 2, pp. 1066–1070, Feb. 2009.
- [25] Z. Hu, B. Muls, L. Gence, D. A. Serban, J. Hofkens, S. Melinte, B. Nysten, S. Demoustier-Champagne and A. M. Jonas, "High-Throughput Fabrication of Organic Nanowire Devices with Preferential Internal Alignment and Improved Performance.," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 12, pp. 3639–3644, Dec. 2007.
- [26] H. Sugimura, A. Hozumi, T. Kameyama and O. Takai, "Controlled Growth of Mesostuctured Organic-Inorganic Composite Films on Oxide Substrates Defined

with Micrometer-Scale Dimensions,” *Adv. Mater.*, vol. 13, no. 9, pp. 667–670, May 2001.

- [27] A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, M. M. Ling, S. Liu, R. J. Tseng, C. Reese, M. E. Roberts, Y. Yang, F. Wudl and Z. Bao, “Patterning organic single-crystal transistor arrays,” *Nature*, vol. 444, no. 7121, pp. 913–7, Dec. 2006.
- [28] A. L. Briseno, J. Aizenberg, Y.J. Han, R. A. Penkala, H. Moon, A. J. Lovinger, C. Kloc and Z. Bao, “Patterned growth of large oriented organic semiconductor single crystals on self-assembled monolayer templates,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 35, pp. 12164–5, Sep. 2005.
- [29] A. Borrás, O. Gröning, J. Köble and P. Gröning, “Connecting organic nanowires,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 47, pp. 4816–9, Dec. 2009.
- [30] A. Borrás, P. Gröning, J. R. Sánchez-Valencia, A. Barranco, J. P. Espinós and A. R. González-Elipe, “Air-and light-stable superhydrophobic colored surfaces based on supported organic nanowires,” *Langmuir*, vol. 26, no. 3, pp. 1487–92, Feb. 2010.
- [31] M. Alcaire, J. R. Sánchez-Valencia, F. J. Aparicio, Z. Saghi, J. C. González-González, A. Barranco, Y. O. Zian, A. R. González-Elipe, P. Midgley, J. P. Espinós, P. Groening and A. Borrás, “Soft plasma processing of organic nanowires: a route for the fabrication of 1D organic heterostructures and the template synthesis of inorganic 1D nanostructures,” *Nanoscale*, vol. 3, no. 11, pp. 4554–9, Nov. 2011.
- [32] M. Macías-Montero, A. N. Filippin, Z. Saghi, F. J. Aparicio, A. Barranco, J. P. Espinós, F. Frutos, A. R. González-Elipe and A. Borrás, “Vertically Aligned Hybrid Core/Shell Semiconductor Nanowires for Photonics Applications,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 48, pp. 5981–5989, Dec. 2013.
- [33] J. R. SánchezValencia, F. J. Aparicio, Juan P. Espinós, A. R. Gonzalez-Elipe and A. Barranco, “Rhodamine 6G and 800 J-heteroaggregates with enhanced acceptor luminescence (HEAL) adsorbed in transparent SiO₂ GLAD thin films,” *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, vol. 13, no. 15, pp. 7071–82, 2011.

- [34] B. O'Regan and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *Nature*, vol. 353, no. 6346, pp. 737–740, 1991.
- [35] M. Grätzel, "Photoelectrochemical cells.," *Nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 338–44, Nov. 2001.
- [36] I. Hamberg and C. G. Granqvist, "Evaporated Sn-doped In₂O₃ films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows," *J. Appl. Phys.*, vol. 60, no. 11, p. R123, Dec. 1986.
- [37] C. G. Granqvist and A. Hultåker, "Transparent and conducting ITO films: new developments and applications," *Thin Solid Films*, vol. 411, no. 1, pp. 1–5, May 2002.
- [38] Y. S. Tsai, F. S. Juang, T. H. Yang, M. C. Yokoyama, L. W. Ji and Y. K. Su, "Effects of different buffer layers in flexible organic light-emitting diodes," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 69, no. 2–3, pp. 764–768, Feb. 2008.
- [39] V. Rico, C. López, a. Borrás, J. P. Espinós and a. R. González-Elipé, "Effect of visible light on the water contact angles on illuminated oxide semiconductors other than TiO₂," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 17, pp. 2944–2949, Nov. 2006.
- [40] J. R. Sánchez-Valencia, A. Borrás, A. Barranco, V. J. Rico and J. P. Espinós, "Preillumination of TiO₂ and Ta₂O₅ Photoactive Thin Films As a Tool to Tailor the Synthesis of Composite Materials," *Langmuir*, vol. 24, no. 17, pp. 9460–9469, 2008.
- [41] J. T. Yates, "Photochemistry on TiO₂: Mechanisms behind the surface chemistry," *Surf. Sci.*, vol. 603, no. 10–12, pp. 1605–1612, Jun. 2009.
- [42] A. Terriza, A. Díaz-Cuenca, F. Yubero, A. Barranco, A. R. González-Elipé, J. L. González-Caballero, J. Vilches and M. Salido, "Light induced hydrophilicity and osteoblast adhesion promotion on amorphous TiO₂," *J. Biomed. Mater. Res. A*, vol. 101, no. 4, pp. 1026–35, Apr. 2013.

- [43] A. Fujishima, D. Tryk and K. Honda, "TiO₂ photocatalysts and diamond electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 28, pp. 4683–4690, Oct. 2000.
- [44] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe, "Light-induced amphiphilic surfaces," *Nature*, vol. 388, no. 6641, pp. 431–432, Jul. 1997.
- [45] J.R.Sánchez-Valencia, "Fabricación De Láminas Delgadas Mixtas Nanoestructuradas Con Funcionalidad Óptica y Fotónica". Universidad de Sevilla, 2010.
- [46] M. L. Sushko, A. Y. Gal and A. L. Shluger, "Interaction of organic molecules with the TiO₂ (110) surface: ab initio calculations and classical force fields.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 10, pp. 4853–62, Mar. 2006.
- [47] P. Persson, S. Lunell and L. Ojamäe, "Electronic interactions between aromatic adsorbates and metal oxide substrates calculated from first principles," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 364, no. 5–6, pp. 469–474, Oct. 2002.
- [48] V. Rico, C. López, A. Borrás, J. P. Espinós and A. R. González-Elipe, "Effect of visible light on the water contact angles on illuminated oxide semiconductors other than TiO₂," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 17, pp. 2944–2949, Nov. 2006.
- [49] A. Borrás, J. R. Sánchez-Valencia, R. Widmer, V. J. Rico, A. Justo and A. R. González-Elipe, "Growth of Crystalline TiO₂ by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition," *Cryst. Growth Des.*, vol. 9, no. 6, pp. 2868–2876, Jun. 2009.
- [50] A. Borrás, R. Álvarez, J. R. Sánchez-Valencia, J. Ferrer and A. R. González-Elipe, "Critical thickness and nanoporosity of TiO₂ optical thin films," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 160, no. 160, pp. 1–9, Sep. 2012.
- [51] L. González-García, I. González-Valls, M. Lira-Cantu, A. Barranco and A. R. González-Elipe, "Aligned TiO₂ nanocolumnar layers prepared by PVD-GLAD for transparent dye sensitized solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 9, p. 3426, Aug. 2011.

- [52] K. Robbie, "Fabrication of thin films with highly porous microstructures," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 13, no. 3, p. 1032, May 1995.
- [53] L. González-García, J. Parra-Barranco, J. R. Sánchez-Valencia, A. Barranco, A. Borrás, A. R. González-Elipé, M.-C. García-Gutiérrez, J. J. Hernández, D. R. Rueda and T. a Ezquerra, "Correlation lengths, porosity and water adsorption in TiO₂ thin films prepared by glancing angle deposition.," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 20, p. 205701, May 2012.
- [54] M. Předota, a. V. Bandura, P. T. Cummings, J. D. Kubicki, D. J. Wesolowski, a. Chialvo and M. L. Machesky, "Electric Double Layer at the Rutile (110) Surface. 1. Structure of Surfaces and Interfacial Water from Molecular Dynamics by Use of ab Initio Potentials," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 32, pp. 12049–12060, Aug. 2004.
- [55] A. V. Bandura and J. D. Kubicki, "Derivation of Force Field Parameters for TiO₂–H₂O Systems from ab Initio Calculations," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 40, pp. 11072–11081, Oct. 2003.
- [56] C. Sosa, J. Andzelm, B. C. Elkin, E. Wimmer, K. D. Dobbs and D. A. Dixon, "A local density functional study of the structure and vibrational frequencies of molecular transition-metal compounds," *J. Phys. Chem.*, vol. 96, no. 16, pp. 6630–6636, Aug. 1992.
- [57] N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm and E. Wimmer, "Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation," *Can. J. Chem.*, vol. 70, no. 2, pp. 560–571, Feb. 1992.
- [58] C. M. Breneman and K. B. Wiberg, "Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis," *J. Comput. Chem.*, vol. 11, no. 3, pp. 361–373, Apr. 1990.

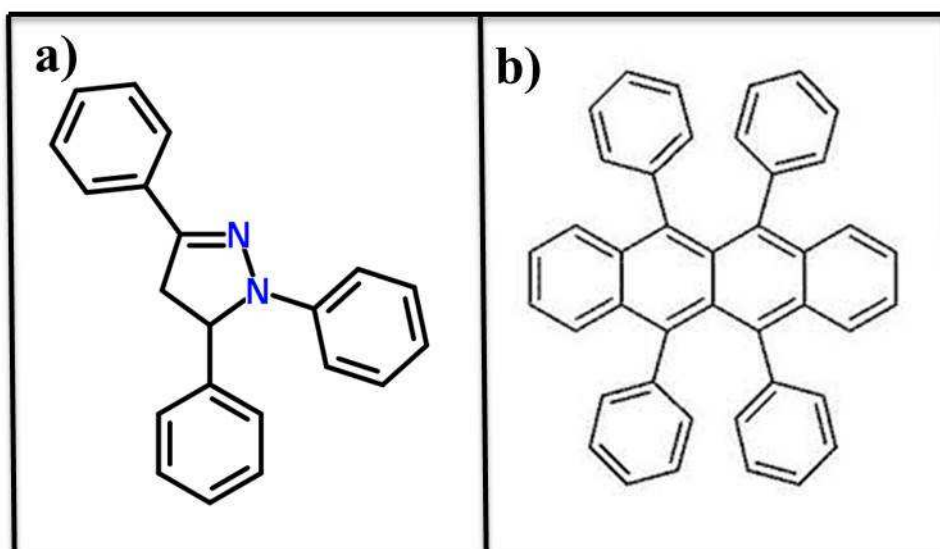
- [59] A. García-Sánchez, C. O. Ania, J. B. Parra, D. Dubbeldam, T. J. H. Vlugt, R. Krishna, and S. Calero, “Transferable Force Field for Carbon Dioxide Adsorption in Zeolites,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 20, pp. 8814–8820, May 2009.
- [60] T. J. H. Vlugt, E. García-Pérez, D. Dubbeldam, S. Ban and S. Calero, “Computing the Heat of Adsorption using Molecular Simulations: The Effect of Strong Coulombic Interactions,” *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 4, no. 7, pp. 1107–1118, Jul. 2008.
- [61] A. Martín-Calvo, E. García-Pérez, J. Manuel Castillo and S. Calero, “Molecular simulations for adsorption and separation of natural gas in IRMOF-1 and Cu-BTC metal-organic frameworks,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, no. 47, pp. 7085–91, Dec. 2008.
- [62] V. Rico, A. Borrás, F. Yubero, J. P. Espinós, F. Frutos and A. R. González-Elipe, “Wetting Angles on Illuminated Ta₂O₅ Thin Films with Controlled Nanostructure,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 9, pp. 3775–3784, 2009.
- [63] F. Yu, P. Li, H. Shen, S. Mathur, C.M. Lehr, U. Bakowsky and F. Mücklich, “Laser interference lithography as a new and efficient technique for micropatterning of biopolymer surface,” *Biomaterials*, vol. 26, no. 15, pp. 2307–12, May 2005.
- [64] S. Hamad, S. M. Woodley and C.R.A. Catlow, “Experimental and computational studies of ZnS nanostructures,” *Mol. Simul.*, vol. 35, no. 12–13, pp. 1015–1032, Oct. 2009.
- [65] S. R. Forrest, “The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic,” *Nature*, vol. 428, no. 6986, pp. 911–8, Apr. 2004.

Capítulo 5

Fabricación de láminas delgadas híbridas mediante la incorporación de moléculas orgánicas fluorescentes en una matriz de SiO₂ para el desarrollo de emisores de luz blanca y su implementación como cavidad de Bragg.

I. Introducción.

El desarrollo de emisores blancos 2D extensos constituye en la actualidad un reto tanto científico como tecnológico de alta importancia debido al gran número de aplicaciones potenciales que puede presentar, particularmente en relación con los nuevos desarrollos en el campo de la electrónica orgánica y los dispositivos “displays” de última generación. Una de las posibles aproximaciones a este problema, es el uso de colorantes orgánicos que emiten colores complementarios que, combinados, dan lugar a la luz blanca. En concreto, el desarrollo de materiales orgánicos emisores para funcionar como componentes activos en los dispositivos electroluminiscentes ha atraído un enorme interés debido a su gran potencial (diodos orgánicos emisores de luz, llamado en inglés OLED), peso ligero, bajo coste y consumo de energía en pantallas de color [1]. Dentro de este campo, la fabricación de sistemas orgánicos emisores en blanco es fundamental para desarrollar pantallas a todo color y también como fuente de luz de fondo en los dispositivos portátiles. El método más utilizado para la fabricación de emisores de luz blanca se basa en la combinación de diferentes emisores (rojo / azul / verde o azul / naranja) para cubrir el rango visible de 400 a 700 nm. En este sentido, numerosos trabajos han informado acerca de los dispositivos electroluminiscentes basados en el apilamiento de varias capas que combinan azul / verde con emisores rojizo / [2]–[4] que pueden actuar también como medios de transporte de electrones o huecos, entre un óxido conductor transparente (normalmente ITO) y un cátodo de metal cuya función de trabajo es baja (por ejemplo, Al, Ag o Mg: Ag.). Zhao et al, [5] mostraron la posibilidad de combinar dos colorantes orgánicos, la TPP (1,3,5-trifenil-2-pirazolina en inglés), colorante azul y material para transporte de huecos en electroluminiscencia, y el Rubreno, colorante naranja, ampliamente estudiado como dopante en dispositivos OLEDs con arquitectura “host/guest” (ver estructura molecular en Esquema 1), en una estructura de nanohilos binarios (Figura 1 A-C). Estos ONWs son semejantes a los mostrados en el capítulo anterior con la particularidad de que integran dos moléculas diferentes en el mismo nanohilo de forma que parte de la luz emitida por uno de ellos excitaba el segundo.



Esquema 1. Estructura molecular de las colorantes orgánicos utilizados a) TPP: 1,3,5-trifenil-2-pirazolina, b) Rubreno.

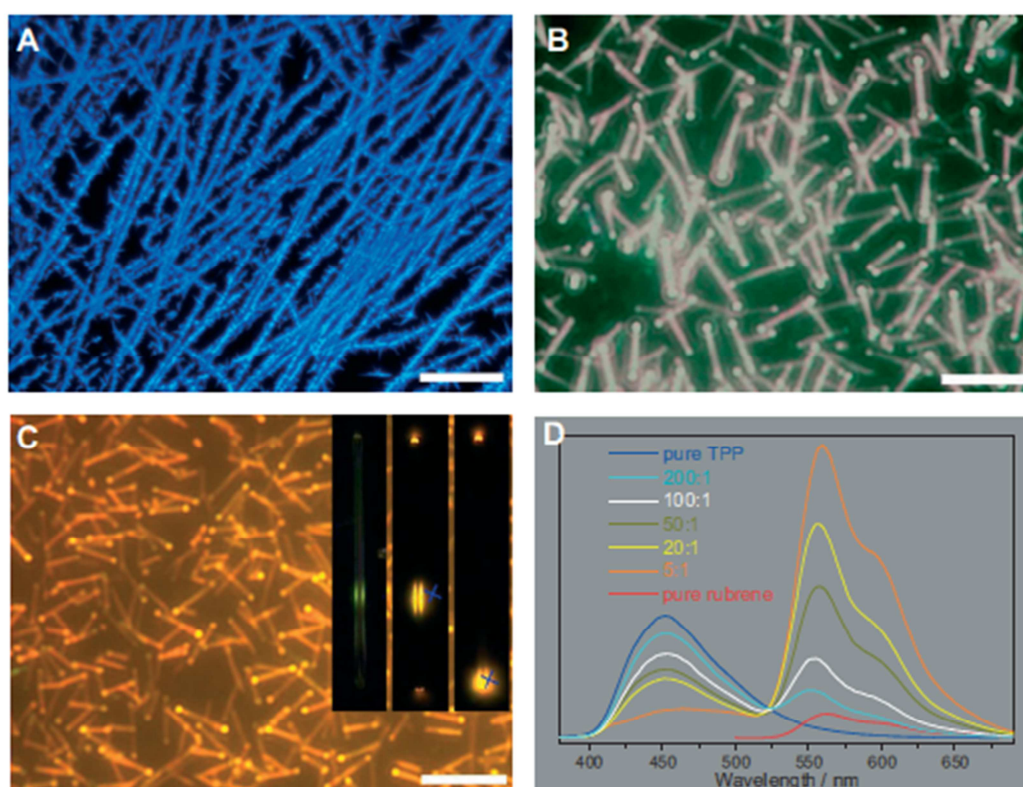


Figura 1. A–C) Imágenes de microscopía de fluorescencia de nanohilos binarios con distintos contenidos de Rubreno y TPP: A) 100 % TPP, excitado con UV (330–385 nm), B) 100:1 TPP/Rubreno molar, excitado con UV, C) 100 % Rubreno, excitado con luz azul (460–490 nm); barras de escala 5 μm . D) Espectros de emisión de nanohilos binarios con distintas composiciones tal y como aparecen etiquetados[5].

De esta forma, controlando la relación entre ambos colorantes resultó posible establecer una graduación en la emisión desde la correspondiente a la TPP pura (banda aproximadamente a 450 nm) (Fig. 1 A) hasta la de Rubreno (banda doble aproximadamente a 570 y 600 nm) (Fig. 1 C). Para proporciones intermedias de ambos colorantes la combinación de ambos espectros de emisión da lugar a una emisión blanca (Fig. 1 D).

Pese a que la concentración relativa de Rubreno en estas estructuras 1D era siempre muy minoritaria, un efecto singular en estos experimentos es el desarrollo de una alteración en la emisión del Rubreno cuando se excita a través de la molécula de TPP. Fenómenos análogos en otros sistemas se han atribuido a mecanismos tipo Foster [6] o, más recientemente, por nuestro grupo de investigación a fenómenos de interacción dipolar entre la molécula absorbente de la radiación y la molécula emisora. Las causas de la exaltación de la fluorescencia del Rubreno en el trabajo que nos ocupa, no pueden atribuirse a este tipo de mecanismos dado que las moléculas de este compuesto están embebidas dentro del hilo mayoritariamente compuesta por TPP. Pese a carecer de una base teórica clara que explique el hecho experimental, el resultado es muy prometedor y ha inspirado los trabajos que constituyen el objetivo del presente capítulo de tesis.

La transferencia de energía (de fluorescencia) resonante, RET (o FRET), es un fenómeno electrodinámico que ocurre entre una molécula donadora (D) en el estado excitado y una aceptora (A) en el estado fundamental. La molécula D típicamente emite a longitudes de onda corta, y su espectro de emisión solapa parcialmente con el de absorción del aceptor. El proceso de transferencia de energía tiene lugar sin la aparición de un fotón, y es el resultado de interacciones de largo alcance dipolo-dipolo entre D y A. La teoría de esta transferencia de energía es similar al comportamiento de dos osciladores acoplados, y asemeja a un fluoróforo como un dipolo oscilante, que puede intercambiar energía con otro dipolo con una frecuencia similar de resonancia. [7] [8]. La tasa de transferencia energética entre las moléculas depende del solapamiento espectral entre la emisión del donador y la absorción del aceptor, de la orientación relativa entre las transiciones dipolares D-A, el rendimiento cuántico del donador y la distancia entre las moléculas. La aplicación más común del RET, es la medida de distancias entre dos posiciones específicas en una macromolécula. Estas moléculas se fijan mediante grupos funcionales adecuados, a lugares específicos de la proteína. Si

solo existe un solo donador y otro aceptor, y si la distancia D-A no varía durante el tiempo de vida del estado excitado de D, ésta puede determinarse a partir de la eficiencia del proceso.

Contrariamente al trabajo de Zhao et al.[5], en nuestro caso se pretende integrar la TPP y el Rubreno, no en forma de nanoestructura 1D cristalina, sino dentro de una capa fina porosa y transparente que posibilite, por un lado disminuir la cantidad de colorante a utilizar, y por el otro, dotar al sistema de una robustez mecánica y fácil manipulación e integración en dispositivos fotónicos. Para ello se propone utilizar como capa “anfitriona”, capas de SiO_2 porosas preparadas por evaporación por bombardeo electrónico a ángulo rasante (GLAD[9]–[11]. Nuestro grupo de investigación ha trabajado de forma intensa en el desarrollo de este tipo de capas, pudiéndose contar en la actualidad con un conocimiento profundo de sus propiedades ópticas, estructura de poros, etc[12]–[15] .

El uso de materiales porosos para acoger moléculas de colorante no es nuevo, habiéndose utilizado esta estrategia desde hace mucho tiempo[16]–[19] a fin de desarrollar y estudiar diversos sistemas luminiscentes. Ejemplos de esta aproximación experimental son los trabajos de Vogel et al [20] que incorporaron Rhodamina 6G en los poros de TiO_2 mesoporoso para controlar el estado de agregación de las moléculas y, en consecuencia, el grado de “quenching” de la fluorescencia. En estos trabajos y otros muchos que se pueden encontrar en la bibliografía [16], [18], [21], [22], la síntesis de los materiales finales se basa en procesos por vía húmeda que no son fácilmente extrapolables para el procesamiento a escala industrial de sistemas cromóforos. Usando métodos de vía húmeda, nuestro grupo logró en un trabajo reciente incorporar dos tipos de colorantes diferentes de la familia de las Rhodaminas dentro de una capa GLAD de SiO_2 , TiO_2 y Ta_2O_5 [12].

El presente trabajo tiene como objetivo principal, el desarrollo de una estrategia en por vía “seca” combinando el crecimiento de láminas de óxidos por GLAD con la incorporación mediante OPVD de varias moléculas de colorantes orgánicos en los poros de las películas delgadas inorgánicas utilizadas como anfitrión.

En la diagrama de color de la Figura 2, la emisión del TPP se sitúa en el punto A y la del Rubreno en el punto B, si conseguimos un sistema mixto con las dos bandas de emisión simultáneamente, las coordenadas de color se situaran en la recta que unen los

dos puntos. La selección del TPP se realizó de tal manera que esta línea pasa cerca de la emisión blanca.

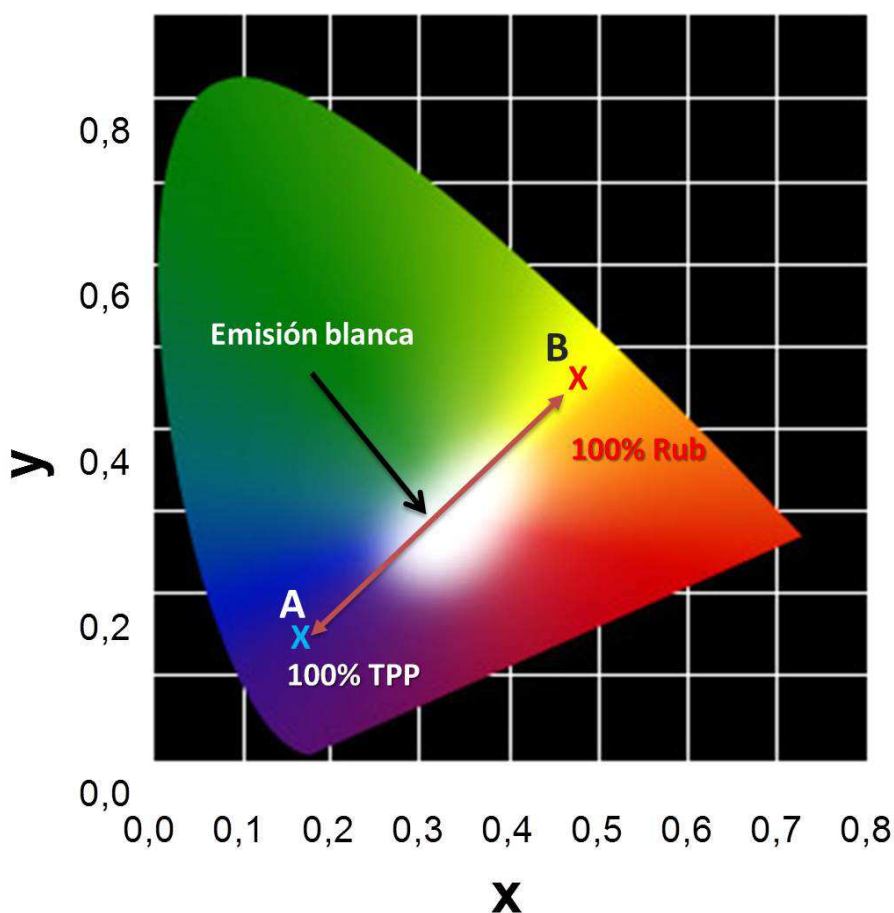


Figura 2. Diagrama de coordenadas de color (x,y) de las moléculas de TPP y de Rubreno.

El segundo objetivo es incorporar las moléculas de TPP y Rubreno en el interior de una película delgada porosa de SiO_2 controlando cuidadosamente la cantidad y la distribución de estas dos moléculas en el huésped inorgánico, con el fin de fabricar un emisor de luz blanca fluorescente en forma de películas delgadas procesables.

Por otra parte, el último objetivo es utilizar las capacidades de integración ofrecidas por los procedimientos de deposición física desde fase vapor (PVD), para integrar la capa híbrida como un defecto óptico dentro de una estructura de cristal fotónico 1D, formando así una microcavidad Bragg luminiscente [23][24]. Este sistema híbrido se comporta como una fuente de luz dependiente del ángulo, donde la emisión de fluorescencia se libera a través de una ventana angular muy estrecha. Dicho dispositivo, que se excita con luz UV hace que la luz blanca se dispersa en una sola

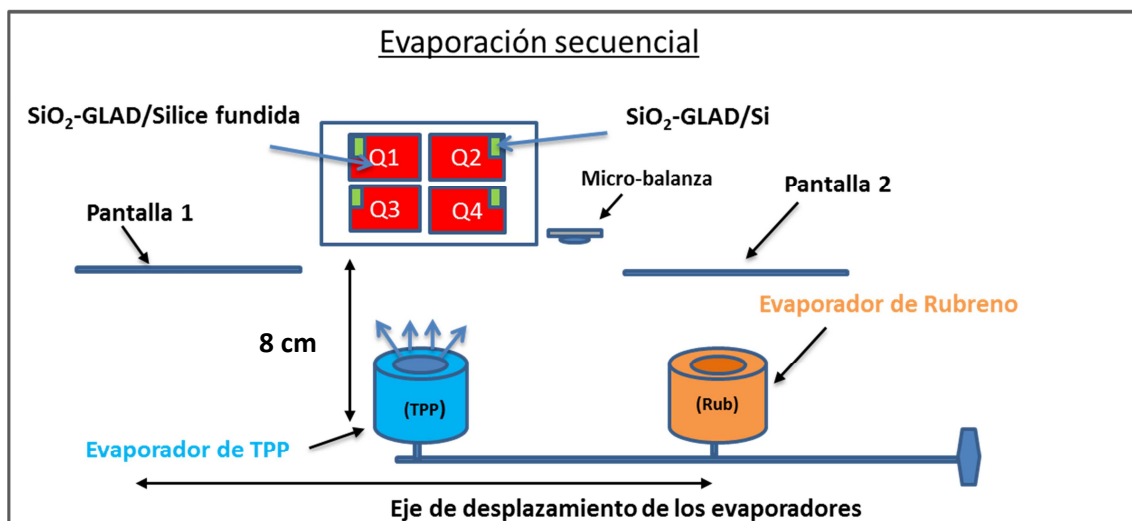
dirección, es de gran importancia para el control de emisión, sistemas de comunicaciones fotónicos sintonizables y otras aplicaciones[25].

II. Métodos experimentales.

II.1.Fabricación de sistemas híbridos binarios mediante deposición física desde fase vapor (OPVD).

De manera análoga a los experimentos expuestos en los capítulos 3 y 4 (Rubreno y ONWs de PdOEP), se ha seguido el mismo procedimiento a la hora de incorporar moléculas orgánicas dentro de los poros de SiO₂-GLAD con el objetivo de desarrollar sistemas híbridos emisores de luz blanca, y para ello, se llevó a cabo la evaporación controlada de las moléculas TPP y Rubreno variando parámetros experimentales tales como: presión, temperatura de los sustratos, velocidad de deposición del TPP y Rubreno, orden en la deposición, espesor depositado de material orgánico, microestructura y porosidad del material “anfitrión” (SiO₂ preparado mediante PVD a ángulo rasante (GLAD)). Estas capas tienen una morfología especial con un volumen de poros elevado del orden del 50% del volumen total de la capa (ver Fig.3 del Capítulo 3) [26]. Las láminas delgadas porosas seleccionadas para este estudio fueron SiO₂-GLAD con ángulos de evaporación 70° y 80° con espesor principal de 300 nm.

Como novedad en este capítulo respecto a los anteriores, el proceso de evaporación de moléculas orgánicas llevado a cabo, implica la evaporación sucesiva de dos colorantes orgánicos de distintas composiciones y por tanto, diferentes temperaturas de sublimación. El dispositivo experimental es el mismo recogido en la Fig. 9 del Capítulo 2 al que se le ha añadido un segundo evaporador y los correspondientes sistemas de apantallamiento, en inglés “shutter”, para evaporadores y sustratos (ver Esquema 2).



Esquema 2. Diseño experimental de los dispositivos utilizados para la fabricación de sistemas binarios en láminas porosas mediante evaporación secuencial.

El sistema de evaporación secuencial (Esquema 2) permitirá una disposición simétrica de los evaporadores orgánicos. Según aparece en el esquema, el dispositivo utilizado consiste en un porta-muestras donde pueden colocarse diversos sustratos, un “shutter” que permite aislar selectivamente zonas bien definidas del porta-muestras y un sistema deslizante con dos fuentes de evaporación que permite depositar primero una de las moléculas y a continuación la otra. Las cantidades depositadas de cada molécula evaporadas sobre la superficie de los sustratos se expresan en término de espesores equivalentes determinados en la balanza de cuarzo. Los crisoles, colocados a la misma distancia de 8 cm del sustrato, fueron movidos lateralmente para proceder a la evaporación al situarse a la misma posición y distancia de los sustratos.

La temperatura del sustrato juega un papel fundamental a la hora de determinar cuál es la microestructura que adoptan los aglomerados de moléculas orgánicas evaporadas tal y como se ha observado en el capítulo anterior. Un comportamiento general que pudo observarse en todas las moléculas examinadas en el curso de este trabajo (TPP, Pd-OEP, Rubreno, etc.) es que a temperaturas relativamente bajas, aunque siempre por encima de la ambiente, a partir de cierto espesor depositado estas moléculas tienen una gran tendencia a formar nanohilos o “nanobarras” sobre las crestas de las columnas que constituyen la microestructura de las capas anfitrionas. Por el contrario, elevando la temperatura a valores cercanos al de evaporación del material a la presión de trabajo no se observa el desarrollo de tales estructuras sobre la superficie, pudiendo

deberse este hecho a que no se depositan las moléculas orgánicas porque el coeficiente de pegado se disminuye hasta anularse. En el Capítulo 4 se ha determinado que para condiciones intermedias de temperatura, para una porosidad abierta de los sustratos y un espesor límite de depósito, las moléculas difunden en el interior de los poros. En este sentido, las temperaturas de sublimación de los colorantes se midieron en condiciones de trabajo para presión parcial del argón en la cámara de 0.020 mbar, con la balanza situada en el plano de los sustratos a 10 cm y para una velocidad de crecimiento estable de 0.1 Å/s. Así se determinó la temperatura óptima de los sustratos en caso de sublimación del Rubreno y de TPP en 150 °C y 60 °C respectivamente.

II.2. Medida de la concentración de moléculas orgánicas en el sistema híbrido.

En este capítulo se han depositado dos materiales diferentes, el TPP y el Rubreno. Tal como se demostrará posteriormente, el parámetro que caracterizará el sistema compuesto TPP/Rubreno es la concentración relativa entre ambos colorantes. En particular, se ha elegido la concentración relativa de Rubreno en el sistema, o más específicamente la concentración de Rubreno dividida entre la suma de las concentraciones de Rubreno y TPP. Para ello, se han calculado las concentraciones equivalentes de cada una de las moléculas incorporadas dentro de los poros de las capas de SiO₂ G70°, G80°. Se entiende por concentración equivalente a la correspondiente a una disolución del colorante cuya absorción en una cubeta de un centímetro de paso óptico sea la misma que la absorción de la película. Para su cálculo se han empleado las rectas de calibración de TPP y de Rubreno diluidas en Etanol y Acetona respectivamente (ver Fig.3). Una vez restada la línea base de los espectros de absorbancia de las capas depositadas, se pueden calcular las concentraciones equivalentes de cada colorante y con ello el porcentaje de Rubreno en cada muestra. En la Tabla 1 se presentan las concentraciones correspondientes a cada capa preparada en este trabajo.

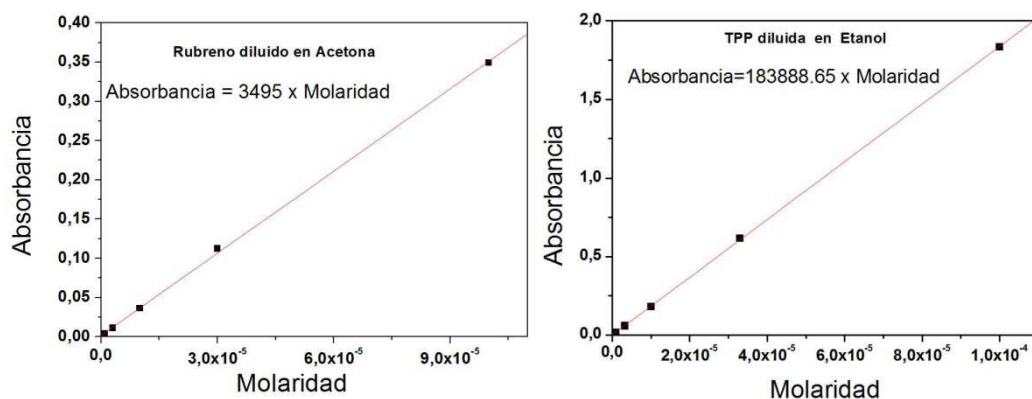


Figura3. Rectas de calibraciones: Izquierda) Rubreno diluido en acetona y Derecha) TPP diluida en etanol.

Tabla 1: Espesores nominales y sus Concentraciones molares correspondientes de las capas de TPP y Rubreno sobre SiO₂ GLAD.

Muestra TPP:Rubreno sobre SiO ₂ (Espesor nominal) Ángulo de deposición	TPP (μ M)	Rubreno (μ M)	Concentración relativa Rub/(Rub+TPP)
[0:60] sobre SiO ₂ (350 nm) G-80°	-	11	100%
[60:0] sobre SiO ₂ (350 nm) G-80°	15,66	-	0%
[150:0] sobre SiO ₂ (420 nm) G-70°	39,15	-	0%
[150:5] sobre SiO ₂ (420 nm) G-70°	39,15	0,91	2,2%
[80:5] sobre SiO ₂ (420 nm) G-70°	19,03	0,91	4,5%
[130:5] sobre SiO ₂ (420 nm) G-70°	31	0,91	2,8%
[65:3] sobre SiO ₂ (420 nm) G-70°	17	0,55	3,1
[0:5] sobre SiO ₂ (420 nm) G-70°	-	0.55	100%

II.3. Fabricación del cristal fotónico 1D y microcavidad de Bragg.

Las estructuras de microcavidad de Bragg, se ha obtenido mediante el apilamiento de capas individuales de SiO₂ y TiO₂ preparadas bien mediante magnetron sputtering o por evaporación por haz de electrones en configuración normal. A continuación se deposita la capa porosa de columnas inclinadas de SiO₂ por GLAD. El siguiente paso consiste en la infiltración mediante OPVD de las moléculas fluorescentes. Finalmente se termina la microcavidad depositando sobre el defecto el sistema de multicapas SiO₂-TiO₂. Con el fin de evitar posibles modificaciones en la distribución de moléculas en la matriz de SiO₂ la deposición del segundo sistema de multicapas se realiza manteniendo los sustratos a temperatura ambiente haciendo uso de un sistema de refrigeración instalado en la cámara. Además, se ha mantenido una presión de oxígeno de 10⁻³ mbar durante la evaporación de TiO₂ para asegurar la obtención de capas de óxido, estequiométricas transparentes y completas de este óxido.[14]. El control in-situ del espesor de las capas individuales apiladas de SiO₂ y TiO₂ se ha realizado mediante un monitor de cristal de cuarzo colocado junto a los sustratos.

III. Técnicas de Caracterización:

Las imágenes de SEM de las muestras depositadas en sustratos de Si(100) se obtuvieron en un microscopio electrónico de barrido “Hitachi S4800” con diferentes voltajes de aceleración (1-5 kV). Los espectros de transmisión UV-vis de las muestras depositadas sobre sustratos de vidrio se registraron en un espectrofotómetro (modelo Cary 50) en el rango de 200-800 nm. Los espectros de fluorescencia se registraron en un espectrofluorímetro Jobin Yvon Fluorolog3 utilizando la configuración de la cara frontal con rendijas de 4 y 2 nm para los monocromadores de excitación y emisión, respectivamente.

IV. Resultados:

IV.1 Fabricación de láminas delgadas híbridas mediante GLAD y OPVD incorporando dos moléculas orgánicas funcionales.

Las películas delgadas híbridas consisten principalmente en estructuras nanocolumnares de capas de SiO₂ inclinadas preparadas por deposición en ángulo rasante (GLAD) [13][27] y están caracterizadas por una nanoestructura porosa y una alta transparencia como se aprecia en la Fig.4 a) (línea negra). Se ha demostrado con anterioridad que este tipo de nanoestructuras permite la incorporación por vía húmeda de moléculas activas [12] y nanopartículas de metal [28], siempre preservando una alta transparencia que hace que los sistemas desarrollados sean adecuados para sensores fónicos de gas,[29][6] codificación de información o biodetectores [30]. Durante este trabajo, se ha procedido al uso de las técnicas de vacío para incorporar moléculas activas dentro de los poros de SiO₂-GLAD. Siguiendo la metodología previamente descrita en la parte experimental y controlando la evaporación de TPP o Rubreno sobre estas películas, se observa la incorporación homogénea de estas moléculas dentro de los poros, como se aprecia en los análisis SEM de dichas capas antes y después de la evaporación (ver Fig.4).

Los espectros que se muestran a continuación en la Fig.5 son característicos de las típicas bandas de absorción Fig.5 a) y de luminiscencia Fig5. b) de las moléculas dispersadas del TPP y de Rubreno distribuidas homogéneamente dentro de la estructura porosa de las capas de SiO₂.

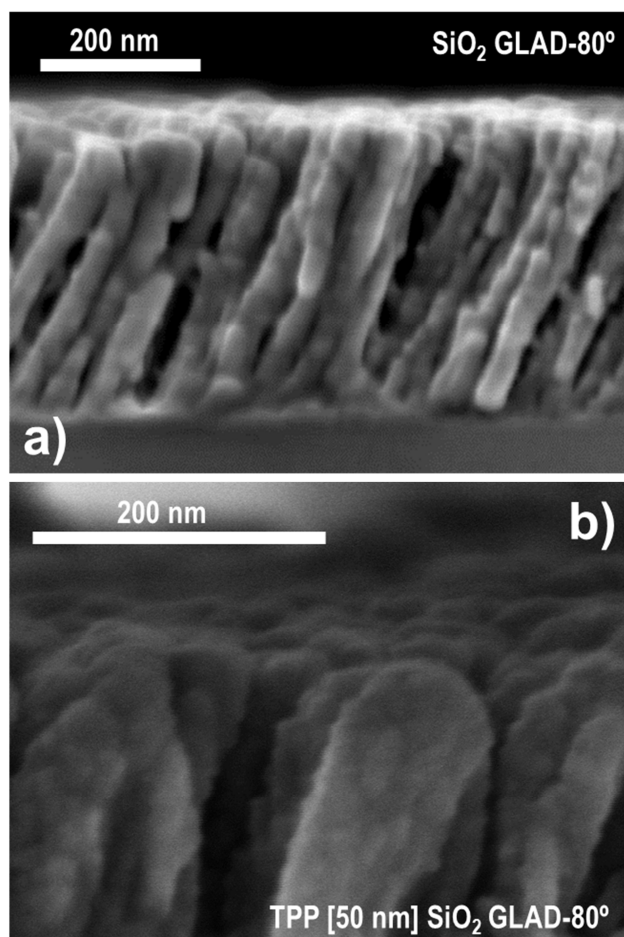


Figura 4. a) Sección transversal de la película anfitriona SiO_2 GLAD, G-80°, incorporación de las moléculas de TPP: a) antes, b) después.

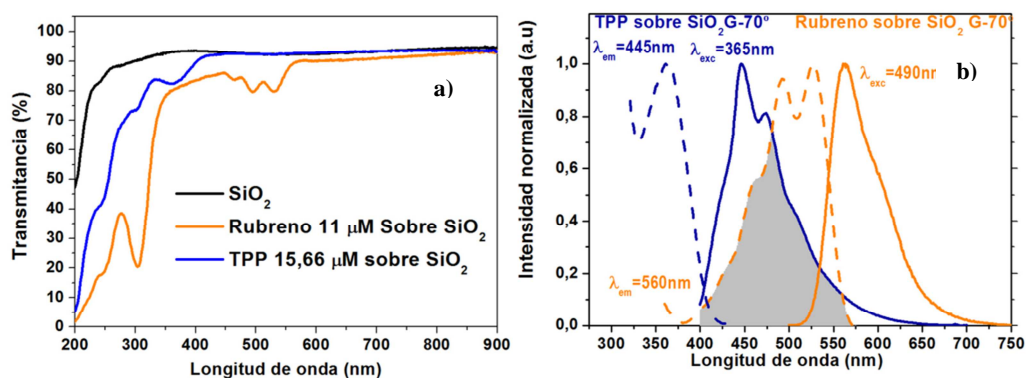
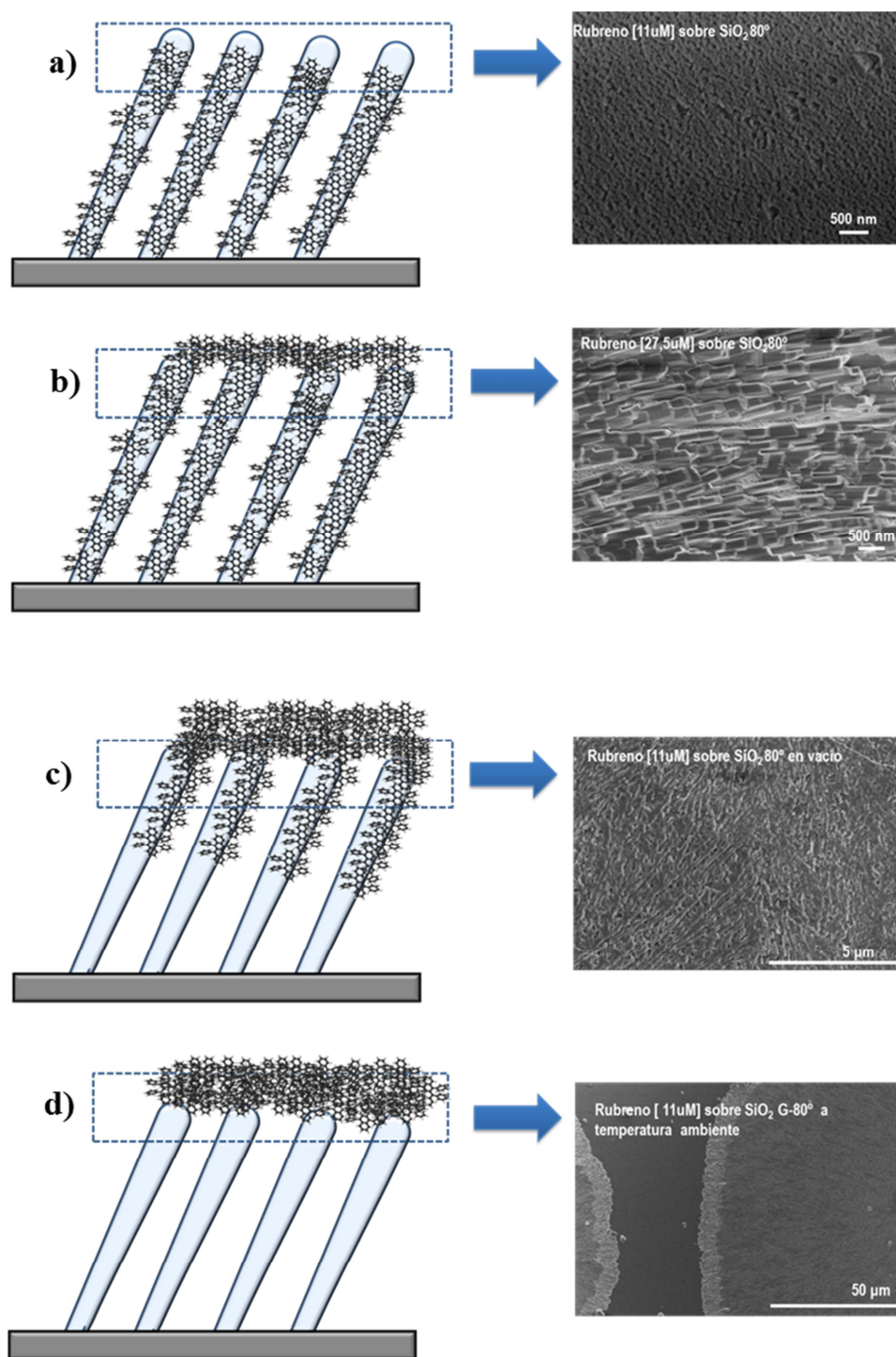


Figura 5. a) Espectros de transmisión del sistema híbrido de referencia de TPP (azul), Rubreno (naranja) y de anfitrión SiO_2 -GLAD (negro). b) Espectros de emisión y de excitación de las moléculas TPP y Rubreno incorporadas dentro los poros de SiO_2 -GLAD.

La cantidad de las moléculas orgánicas incorporadas depende en gran medida de las condiciones de deposición tales como la presión de Ar en la cámara, la temperatura de los sustratos y el espesor de las capas de SiO₂ tal como se ilustra en el Esquema 3. En general, el exceso de las moléculas orgánicas depositadas sobre la capa anfitriona provoca la saturación de la capa híbrida. En este sentido se han depositado dos cantidades diferentes de Rubreno de 60 nm y de 150 nm sobre la superficie de SiO₂-GLAD (de 350 nm de espesor), a 0.02 mbar de argón y a 150 °C de temperatura del sustrato. Una vez se haya alcanzado la saturación, las moléculas orgánicas evaporadas se acumulan en la superficie del sustrato dando lugar a la formación de estructuras cristalinas cuando se deposita una capa de 150 nm de Rubreno (Esquema 3 a-b)).



Esquema 3. Capas de Rubreno depositadas sobre SiO₂ G-80°(de 350 nm de espesor) en distintas condiciones de preparación y sus correspondientes SEM de la superficie: a) 11μM de Rubreno, a 0.02 mbar de argón y a 150 °C de temperatura de sustrato, b) 27.5 μM de Rubreno, a 0.02 mbar de argón y a 150 °C de temperatura de sustrato, c) 11μM de Rubreno, a 150 °C de temperatura de sustrato en vacío de $< 10^{-6}$ mbar y d) 11μM de Rubreno, a 0.02 mbar de argón y a temperatura ambiente.

Otro parámetro crítico para una distribución bien dispersada de las moléculas orgánicas dentro de los poros de la película delgada (anfitrión) era la presión parcial de Argón durante la evaporación y la temperatura del sustrato. Como se comentó en la sección experimental, las películas delgadas híbridas sintetizadas en el presente trabajo se obtuvieron mediante la evaporación en una presión parcial de 10^{-2} mbar de Argón. Experimentos similares realizados en el vacío, conducen al crecimiento preferencial de aglomerados orgánicos en la parte superior de las nanocolumnas de SiO₂ (Esquema 3 c)).

Este comportamiento diferente sugiere que para que las moléculas sean incorporadas en las películas, es necesaria una cierta aleatoriedad en la dirección como en la energía de las moléculas evaporadas al llegar a la superficie de la película delgada anfitrión. Además de la isotropía de las moléculas evaporadas, su difusión como especies adsorbidas "adespecies" en la superficie de las películas delgadas de SiO₂ era crítica para conseguir una distribución homogénea de las moléculas dentro de los poros. Esta difusión se mejora calentando el sustrato a diferentes temperaturas dependiendo de la molécula, en la ausencia de calentamiento se forma una capa encima de las columnas de la capa de SiO₂ tal y como se puede observar en la Esquema 3 d).

La preparación de películas delgadas híbridas incorporando simultáneamente las dos moléculas colorantes era posible en primer lugar por la evaporación del Rubreno a una temperatura de sustrato de 150° C y luego del TPP a 60° C. Estas condiciones experimentales proporcionan un control preciso de la cantidad de moléculas colorantes incorporadas para la fabricación de las láminas delgadas híbridas con propiedades de emisión de fluorescencia excepcionales.

IV.2 Emisores de luz blanca TPP:Rubreno incorporados en SiO₂.

Para conseguir una emisión de luz blanca se ha seleccionado la pareja de fluorescencia TPP/Rubreno. Como puede observarse en la Fig. 5 b) (zona gris), la emisión de fluorescencia del TPP se solapa con las bandas de absorción de Rubreno, permitiendo así su uso para la transferencia de energía de resonancia de fluorescencia intermolecular cuyas siglas en ingles es "IFRET". Tal y como se ha propuesto en la literatura para la fabricación de emisores de luz blanca [5], ya que ambas bandas de emisión cubren un amplio rango de emisión del azul-rojo. Por otra parte, creemos que

estos resultados abren una nueva línea para la fabricación de emisores blancos robustos en forma de láminas delgadas procesables.

La Fig.6 muestra los espectros de emisión de fluorescencia y de absorbancia de una serie de láminas delgadas híbridas con diferentes combinaciones de TPP / Rubreno embebidas en una matriz de SiO_2 G-70° de 350 nm. Las longitudes de onda de excitación se seleccionaron a 350 nm para el TPP y TPP: Rubreno y a 490 nm para el sistema con el Rubreno solo (véase la Tabla 1 para la concentración molar en cada caso). Esta serie de espectros muestra claramente que una banda de muy intensa de emisión de Rubreno (téngase en cuenta la pequeña cantidad de Rubreno incorporada en comparación con el TPP) (ver Fig.6 b)), se observa cuando sólo hay moléculas de Rubreno presentes en la película. Dicha banda empieza a desarrollarse progresivamente a medida que las cantidades de las moléculas de TPP disminuyen por iluminación de la banda de absorción del TPP.

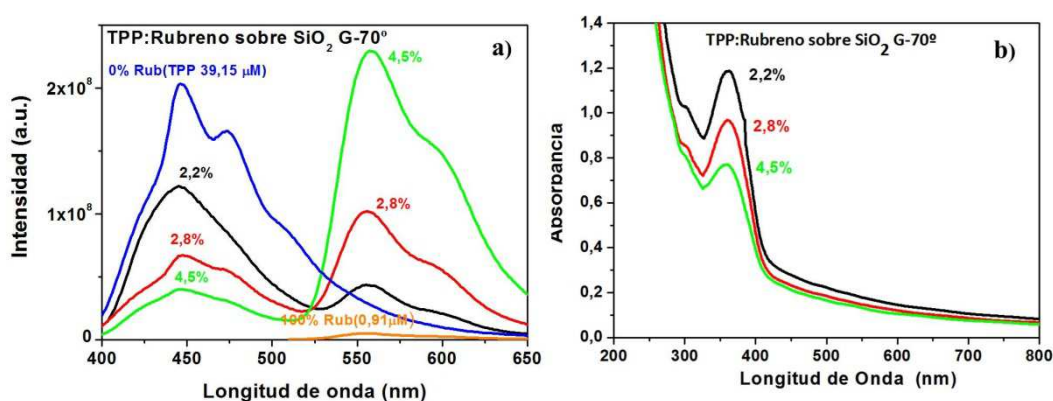


Figura 6. Espectros de emisión de fluorescencia a) y de absorbancia b) de las distintas películas delgadas híbridas de TPP:Rubreno sobre SiO_2 G-70° con diferentes de ratios de ambas moléculas.

Este comportamiento implica un proceso de transferencia de energía de desde el TPP hasta la molécula de Rubreno. Aunque el mecanismo de este proceso de transferencia está fuera del alcance del presente trabajo, este principio físico también fue reivindicado por Zhao et al.[5] que observaron un comportamiento similar entre estas dos moléculas donde se afirma una transferencia de energía de resonancia de fluorescencia intermolecular no radiante (IFRET).

A partir de los resultados experimentales en la Fig. 6) donde viene la evolución de las intensidades de emisión en función de la cantidad relativa de las dos moléculas, parece posible la fabricación de una película delgada robusta emisora de luz blanca blanca, transparente y que no disperse, siempre y cuando las intensidades relativas de las líneas de emisión del TPP y de Rubreno se controlan adecuadamente. Las coordenadas de color (x,y) de las capas híbridas estudiadas y extraídas de los espectros de fluorescencia se ilustran en la Fig.7. Las coordenadas correspondientes a las capas híbridas de TPP:Rubreno presentan una línea recta entre el color azul característico del TPP (TPP pura ,0% Rubreno) y del amarillo característico del Rubreno (Rubreno puro, 100% Rub), esta línea intersecta con la emisión de la luz blanca en torno a 3.1 % y por lo tanto apoya a la viabilidad del planteamiento.

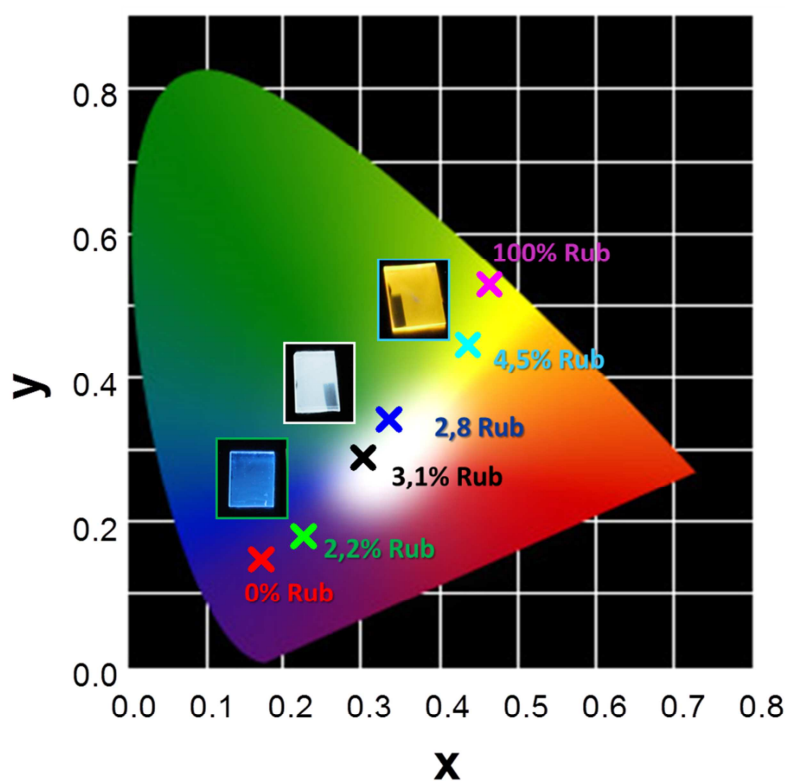


Figura 7. Las coordenadas de colores (x,y) de las distintas capas híbridas de TPP:Rubreno con diferentes ratios .

De hecho, la emisión de luz blanca se consigue con éxito controlando la cantidad relativa de TPP: Rubreno en un ratio de [65:3] 3.1% de Rubreno (ver Tabla 1). Los espectros de absorción Fig.8 a) y de emisión Fig.8 b), así como la imagen real tomada

(Fig.8 d)) de la película, demuestran claramente que estas películas, aparte que son muestras transparentes y prácticamente no coloreadas (ver Fig. 8 d), se comportan como un emisor de luz blanca cuando está excitado con UV luz (ver también Fig.8 d), 3.1% Rubreno). Esta emisión de luz blanca se caracteriza por bandas de fluorescencia de TPP y de Rubreno con intensidades similares centradas a 460 y 560 nm (Fig.8 b) cuando el sistema se excita bajo $\lambda_{exc}= 365\text{nm}$, es decir, en la longitud de onda correspondiente a la TPP, la emisión obtenida se presenta en la Fig. 8 b).

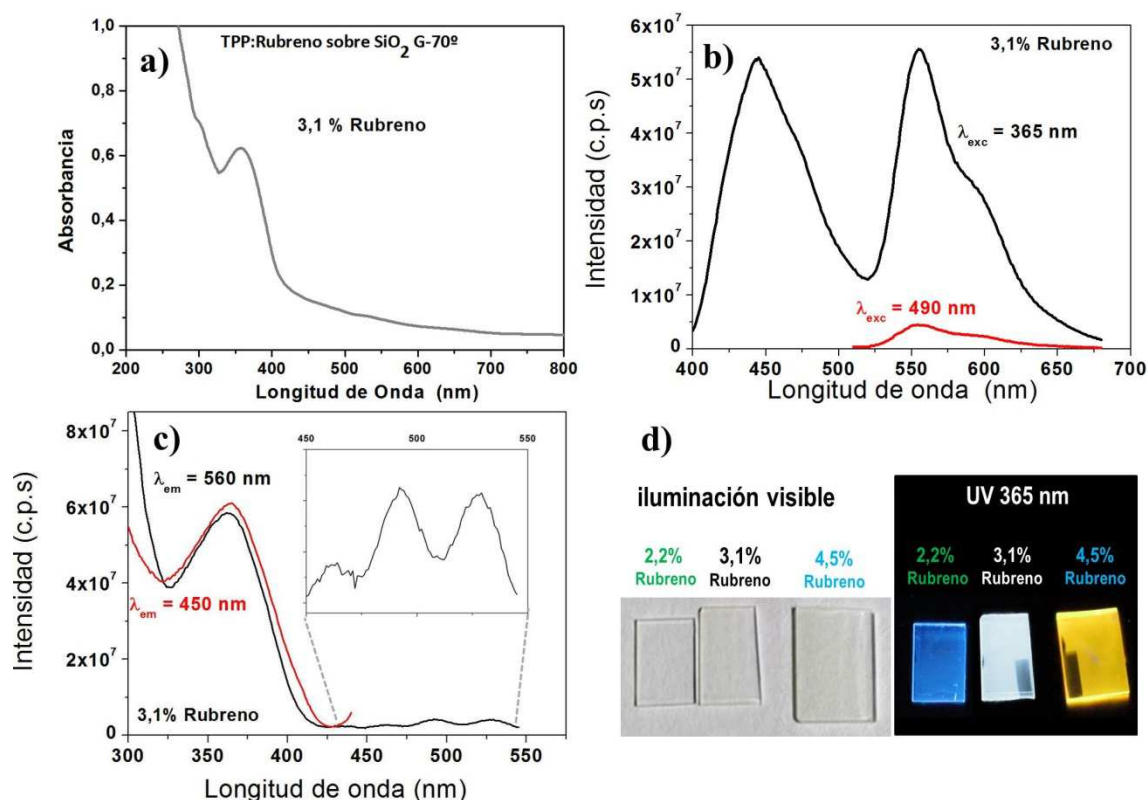


Figura 8. a-c) Espectros de absorción, emisión, excitación de la capa delgada híbrida TPP:Rubreno sobre SiO₂ G-70° emisora de la luz blanca de un ratio de 3.1% de Rubreno. La longitud de onda de excitación se ha seleccionado a 365 nm para el TPP y TPP:Rubreno y a 490 nm para el Rubreno solo, d) fotografías de las tres capas híbridas de TPP:Rubreno estudiadas, excitadas con luz visible (izquierda) y ultravioleta (derecha).

En cambio, bajo excitación del sistema híbrido a 490 nm, es decir la longitud de onda de excitación de Rubreno, se observa poca emisión de fluorescencia centrada a 560 nm procediendo del Rubreno solo. La Fig.8 d) presenta las fotografías de tres muestras con diferentes ratios de TPP:Rubreno donde se desarrollan diferentes colores bajo la iluminación con $\lambda = 365\text{ nm}$ (ver también las coordenadas de colores en la Fig.7 para comprar). Un color azul brillante se obtiene cuando el TPP es la proporción más

alta, mientras que una coloración naranja se observa cuando el Rubreno es la molécula predominante. El color blanco se ha logrado en una proporción muy precisa entre TPP y Rubreno.

El espectro de absorción del emisor blanco está dominado por bandas localizadas en torno a 300 y 370 nm correspondientes a TPP con una contribución muy débil a 490 nm procedente de Rubreno (Fig.8 a). En cambio, el espectro de excitación en la Fig.8 c) obtenido registrando la emisión de fluorescencia a 560 nm (línea negra) muestra claramente las ambas bandas características de Rubreno y del TPP. Este hecho indica que, a pesar de la poca cantidad de las moléculas de Rubreno, la fluorescencia es lo suficientemente alta como para permitir observar las bandas de absorción. Al comprar con la emisión del Rubreno solo utilizado como referencia en la Fig.8 b) (roja), se aprecia la misma posición y las intensidades relativas de las bandas emisión, lo que indica que las moléculas de Rubreno están homogéneamente dispersadas dentro de la matriz, no hay indicios de comportamiento homo o hetero-agregación de la molécula [6]. Esto concuerda con el reportado por Zhao et al.[5] sobre el proceso de IFRET entre la pareja TPP/Rubreno. Otra prueba adicional sobre el fenómeno de IFRET puede observarse en las bandas de excitación del TPP (ver Fig. 8 c)) recopilando la emisión de fluorescencia a 560 y 450 nm, que son muy similares tanto en posición como anchura, independientemente de la longitud de onda de emisión[31].

IV.3 Láminas híbridas luminiscentes como defectos de una microcavidad de Bragg para la emisión direccional de luz.

En general, la emisión de fluorescencia se caracteriza por un carácter no-direccional, para conseguir su direccionalidad se han realizado varios intentos, incorporando los materiales fluorescentes dentro de las fibras ópticas o mediante otros dispositivos fotónicos [25][32]. Recientemente, a escala nanométrica, hemos demostrado el efecto del guiado de la luz de fluorescencia en nanocables de “perileno rojo” (2,9-dimetilo-anthraceno [2,1-def:6,5,10-d'e'f'], diisoquinoline-1, 3,8,10-tetrona (Me-PTCDI) cubiertos por una capa inorgánica de un óxido (TiO_2 o ZnO) de alto índice de refracción[33]. Sin embargo, la fabricación de un emisor con control angular, esencial para el desarrollo de dispositivos ópticos de transmisión sin cables o sistemas de iluminación selectivos angulares, sigue siendo un tema desafiante. El proceso de evaporación en vacío desarrollado en este trabajo para la preparación de

láminas delgadas emisoras de la luz blanca, resultó ideal para la fabricación posterior de los dispositivos de emisión selectivos angulares. La estrategia implementada consistió en la incorporación de una película delgada emisora de la luz blanca como un defecto óptico dentro de un sistema microcavidad de Bragg (MC). La banda prohibida de un cristal fotónico de Bragg puede ajustarse cambiando el número, la anchura de las capas individuales y el contraste entre sus índices de refracción. En paralelo, la posición, la anchura y el número de los picos de resonancia dependen también de la característica del defecto (espesor e índice de refracción). En nuestros dispositivos híbridos de microcavidad de Bragg, la posición de la banda prohibida y las ventanas de transmisión necesitan ser ajustadas con el fin de permitir la excitación de la molécula de TPP a 365 nm y la emisión del sistema molecular TPP:Rubreno. Las Figs. 9, 10 y 11 recogen información relacionada con la transmisión UV-Vis de los diferentes sistemas y la modelización óptica. Los resultados en la Fig. 9 muestran el efecto de la difusión de TPP: Rubreno dentro del defecto de SiO₂ depositado en la parte superior del cristal fotónico. Por lo tanto, en comparación con el defecto original, la banda prohibida después de la infiltración de las moléculas vuelve ligeramente más estrecha debido al cambio del índice de refracción que aumenta entre 1.28 (SiO₂ poroso) y 1.53 (sistema híbrido de SiO₂ de TPP: Rubreno), esto se manifiesta en las Figs. 9 y 10.

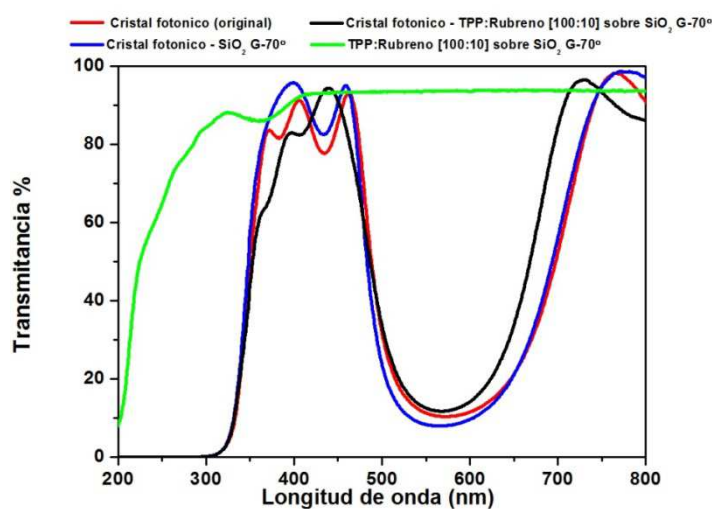


Figura 9. Espectros de transmisión óptica de los distintos componentes de dispositivos de Microcavidad de Bragg. Cristal fotonico (original) (7 capas compactas de TiO₂/SiO₂ alternadas fabricadas mediante magnetron sputtering); Cristal fotonico-SiO₂ G70° (después de haber depositado el defecto poroso de 350nm; Cristal fotonico-TPP:Rubreno [100:10] sobre SiO₂ G70° (después de haber integrado las moléculas dentro la estructura porosa del defecto) y

la transmisión UV-visble de TPP:Rubreno Sobre SiO₂ G70°, la capa híbrida utilizada como referencia .

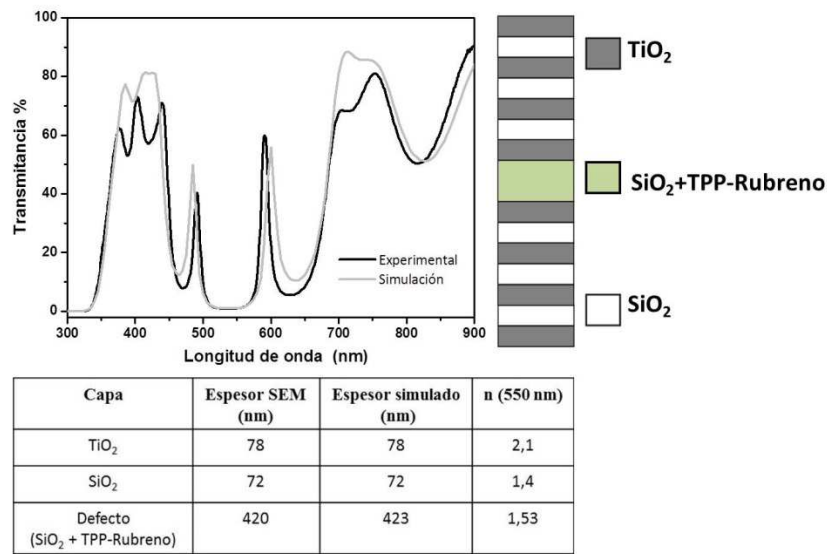


Figura 10. Comparación entre los espectros de transmisión experimentales y simulados para la microcavidad de Bragg nanohíbrida y la correspondiente tabla resumiendo los principales parámetros de la simulación. El índice de refracción obtenido para el TPP: Rubreno sobre SiO₂ está en buen acuerdo con una capa porosa de SiO₂ ($n \sim 1,28$), los poros parcialmente llenos de aire y TPP:Rubreno ($n \sim 1,7$ correspondiente al Rubreno en su mayor contribución en concentración).

A continuación, la Fig. 11 muestra la variación de las bandas en los espectros de transmisión tanto en la anchura como la intensidad en función del ángulo de deposición del defecto SiO₂ GLAD que eventualmente controla la porosidad y el índice de refracción de estas películas columnares.

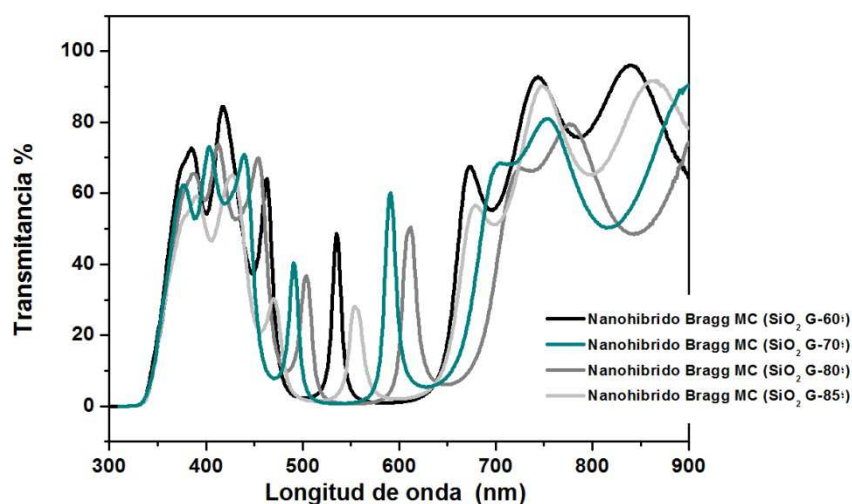


Figura 11. Espectros de transmisión óptica de los distintos dispositivos nanohibridos de microcavidad de Bragg en función del ángulo de deposición del defecto SiO₂ por GLAD.

Estos resultados nos llevan a seleccionar el dispositivo mostrado en la Fig.12. El diseño del sistema integra siete capas de TiO₂ (d = 78 nm) -SiO₂ (d = 72 nm) alternadas y preparadas mediante magnetron sputtering (los índices de refracción de estas láminas delgadas relativamente compactas fue de 2,1 y 1,4, respectivamente), el SiO₂ G-70° (d = 420 nm) de la capa porosa que contiene las moléculas de TPP y Rubreno en un ratio de 100:10 y las siete capas TiO₂-SiO₂ de estructura simétrica en la parte superior completan el sistema microcavida de Bragg.

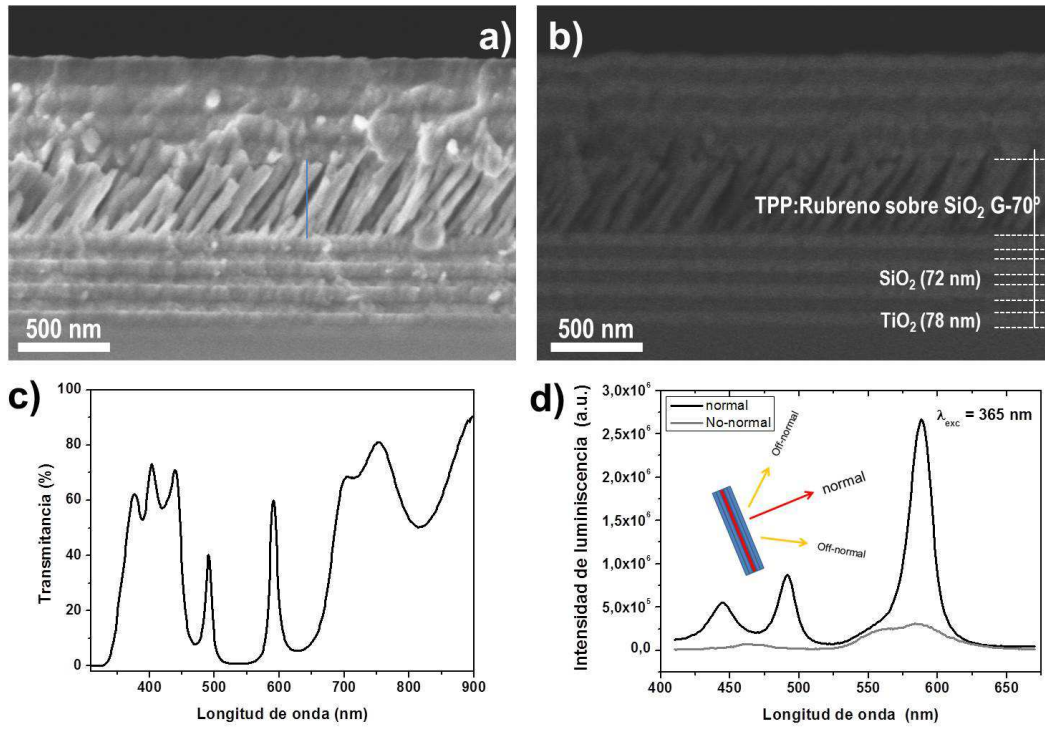


Figura 12. Incorporación de las películas delgadas híbridas emisoras de la luz blanca dentro en una estructura de microcavidad de Bragg. a) micrografías SEM de la sección Transversales de los dispositivos a) mediante electrones secundarios. b) mediante electrones retrodispersados. c) Espectro de transmisión UV-vis de la microcavidad de Bragg seleccionado. d) Espectros de emisión de geometrías normal y no normal para la estructura híbrida de microcavidad de Bragg.

El espectro de transmisión UV-Visible de esta estructura representada en la Fig. 12 c), se caracteriza por una amplia banda prohibida típica de los cristales fotónicos de Bragg 1D, donde las dos resonancias a 490 y 590 nm definen dos picos estrechos para la transmisión de la luz. Cuando este dispositivo de microcavidad Bragg se excita a $\lambda_{exc} = 365$ nm, la emisión de fluorescencia se produce a partir de la TPP y Rubreno incorporados tal y como se ha comentado anteriormente en la Fig.6. Sin embargo, incorporando la capa híbrida con dos moléculas fluorescentes dentro de la microcavidad de Bragg da lugar a una emisión que depende del ángulo, como se ilustra en la Figura 12d). El espectro negro mostrado en la Fig.12 d) y tomado a emisión normal se caracteriza por tres picos estrechos centrado a 490nm y 590 nm. (es decir, en las posiciones de los dos picos de resonancia de la estructura de Bragg) y una banda más ancha y más pequeña en torno de 440 nm, que debe estar vinculada con la convolución entre la transmisión del cristal fotónico y la emisión de la capa híbrida.

La dependencia angular de los picos de emisión es una característica valiosa de este dispositivo fotónico. Una pequeña desviación por 30° grados en la geometría de colección produce cambios drásticos en la intensidad de las bandas que casi es nula en esta geometría.

En este trabajo se ha desarrollado una metodología completamente en vacío de fabricación de películas delgadas híbridas emisoras de fluorescencia y estructuras fotónicas, debido a sus excelentes propiedades ópticas y la ausencia de cualquier comportamiento de dispersión de luz, se pueden utilizar directamente para aplicaciones específicas en las que el control del color y la dependencia angular de la luz emitida son características claves. Aparte de la robustez del proceso y los dispositivos finales obtenidos, el método ofrece la posibilidad de incorporar de una manera adaptada dos moléculas orgánicas diferentes y controlar el proceso de excitación de Foster que opera entre ellos para lograr emisores de fluorescencia de luz blanca. La incorporación de estas capas finas fluorescentes en una estructura fotónica de microcavidad de Bragg, permitirá producir emisores de color con una fuerte dependencia angular.

V. Conclusiones:

Durante este capítulo de tesis, y a partir de los resultados ilustrados, se ha concluido lo siguiente:

- 1.-Es posible fabricar láminas delgadas híbridas mediante la incorporación por OPVD de dos moléculas orgánicas funcionales dentro de los poros de láminas inorgánicas columnares fabricadas mediante GLAD. Esto se ha demostrado para dos moléculas luminiscentes, TPP y Rubreno.
- 2.-La distribución homogénea de las moléculas de TPP y Rubreno dentro los poros de la capa anfitriona SiO₂-GLAD depende principalmente del espesor depositado, la temperatura del sustrato y la aleatorización mediante la presión de argón durante el proceso de la deposición en vacío de estas moléculas.
- 3.-El proceso de la incorporación de las moléculas de TPP y Rubreno mediante OPVD en láminas de SiO₂ no afecta sus propiedades ópticas de absorción y de fluorescencia.
- 4.-Se ha conseguido un control preciso de las cantidades de las moléculas orgánicas de TPP y Rubreno dentro los poros de la capa anfitriona de SiO₂ GLAD.

5.-Se ha confirmado mediante la espectroscopia de fluorescencia el proceso de transferencia de energía de resonancia de Foster TPP a Rubreno para las moléculas integradas dentro los poros de la matriz SiO₂ G70°.

6.-Se ha conseguido fabricar capas delgadas robustas híbridas emisoras de la luz blanca para un ratio de TPP:Rubreno [10:1]. Esta emisión de luz blanca se debe a la combinación de azul (TPP) y naranja (rubreno) y se excita con luz de longitud de onda de 365 nm.

7.-Se ha logrado combinar distintas técnicas de deposición en vacío para la fabricación de una microcavidad de Bragg basada en un cristal fotónico 1D. Este cristal está formado por distintas capas compactas de bajo/alto índice de refracción de SiO₂/TiO₂ depositas mediante evaporación en configuración normal. El defecto incorporado en el cristal fotónico es una lámina híbrida TPP:Rubreno/SiO₂-GLAD. Se ha demostrado que es posible excitar estas moléculas a través del cristal fotónico y que la emisión obtenida depende del ángulo de adquisición al estar modulada por la estructura fotónica en la que se encuentra embebida.

VI. Bibliografía.

- [1] Y. S. Zhao, C. Di, W. Yang, G. Yu, Y. Liu and J. Yao, "Photoluminescence and Electroluminescence from Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum Nanowires Prepared by Adsorbent-Assisted Physical Vapor Deposition," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, no. 15, pp. 1985–1991, Oct. 2006.
- [2] F. Steuber, J. Staudigel, M. Stössel, J. Simmerer, a. Winnacker, H. Spreitzer, F. Weissörtel and J. Salbeck, "White Light Emission from Organic LEDs Utilizing Spiro Compounds with High-Temperature Stability," *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 2, pp. 130–133, Jan. 2000.
- [3] J. Kido, M. Kimura and K. Nagai, "Multilayer white light-emitting organic electroluminescent device.," *Science*, vol. 267, no. 5202, pp. 1332–4, Mar. 1995.
- [4] R. H. Jordan, A. Dodabalapur, M. Strukelj and T. M. Miller, "White organic electroluminescence devices," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 9, p. 1192, Feb. 1996.
- [5] Y. S. Zhao, H. B. Fu, F. Q. Hu, a. D. Peng, W. S. Yang and J. N. Yao, "Tunable Emission from Binary Organic One-Dimensional Nanomaterials: An Alternative Approach to White-Light Emission," *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 1, pp. 79–83, Jan. 2008.
- [6] J. R. Sánchez Valencia, F. J. Aparicio, J. P. Espinós, A. R. Gonzalez Elipe and A. Barranco, "Rhodamine 6G and 800 J-heteroaggregates with enhanced acceptor luminescence (HEAL) adsorbed in transparent SiO₂ GLAD thin films.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 15, pp. 7071–82, Apr. 2011.
- [7] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer Science & Business Media, 2007, p. 980.
- [8] A. I. Murchie, R. M. Clegg, E. von Kitzing, D. R. Duckett, S. Diekmann and D. M. Lilley, "Fluorescence energy transfer shows that the four-way DNA junction is a right-handed cross of antiparallel molecules.," *Nature*, vol. 341, no. 6244, pp. 763–766, 1989.
- [9] K. Robbie, "Fabrication of thin films with highly porous microstructures," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 13, no. 3, p. 1032, May 1995.
- [10] M. O. Jensen and M. J. Brett, "Porosity engineering in glancing angle deposition thin films," *Appl. Phys. A*, vol. 80, no. 4, pp. 763–768, Jun. 2005.
- [11] D. Vick, L. J. Friedrich, S. K. Dew, M. J. Brett, K. Robbie, M. Seto and T. Smy, "Self-shadowing and surface diffusion effects in obliquely deposited thin films," *Thin Solid Films*, vol. 339, pp. 88–94, 1999.
- [12] J. R. Sánchez Valencia, A. Borrás, A. Barranco, V. J. Rico and J. P. Espinós, "Preillumination of TiO₂ and Ta₂O₅ Photoactive Thin Films As a Tool to Tailor

- the Synthesis of Composite Materials,” *Langmuir*, vol. 24, no. 17, pp. 9460–9469, 2008.
- [13] L. González-García, I. González-Valls, M. Lira-Cantu, A. Barranco and A. R. González-Elipe, “Aligned TiO₂ nanocolumnar layers prepared by PVD-GLAD for transparent dye sensitized solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 9, p. 3426, Aug. 2011.
 - [14] L. González-García, G. Lozano, A. Barranco, H. Míguez and A. R. González-Elipe, “TiO₂–SiO₂ one-dimensional photonic crystals of controlled porosity by glancing angle physical vapour deposition,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 31, p. 6408, Jan. 2010.
 - [15] V. Rico, C. López, A. Borrás, J. P. Espinós and A. R. González-Elipe, “Effect of visible light on the water contact angles on illuminated oxide semiconductors other than TiO₂,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 17, pp. 2944–2949, Nov. 2006.
 - [16] A. Barranco and P. Groening, “Fluorescent plasma nanocomposite thin films containing nonaggregated rhodamine 6G laser dye molecules,” *Langmuir*, vol. 22, no. 16, pp. 6719–22, Aug. 2006.
 - [17] R. Vogel, P. Meredith, M. . Harvey and H. Rubinsztein Dunlop, “Absorption and fluorescence spectroscopy of rhodamine 6G in titanium dioxide nanocomposites,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 60, no. 1–2, pp. 245–249, Jan. 2004.
 - [18] J. Loerke and F. Marlow, “Laser Emission from Dye-Doped Mesoporous Silica Fibers,” *Adv. Mater.*, vol. 14, no. 23, pp. 1745–1749, Dec. 2002.
 - [19] S. A. Tomás, S. Stolik, R. Palomino, R. Lozada, C. Persson, I. Pepe and A. F. da Silva, “Influence of rhodamine 6G doping on the optical properties of TiO₂ sol-gel films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 7, p. 073516, Oct. 2005.
 - [20] R. Vogel, P. Meredith, I. Kartini, M. Harvey, J. D. Riches, A. Bishop, N. Heckenberg, M. Trau, and H. Rubinsztein-Dunlop, “Mesostructured dye-doped titanium dioxide for micro-optoelectronic applications,” *Chemphyschem*, vol. 4, no. 6, pp. 595–603, Jun. 2003.
 - [21] F. del Monte, J. D. Mackenzie, and D. Levy, “Rhodamine Fluorescent Dimers Adsorbed on the Porous Surface of Silica Gels,” *Langmuir*, vol. 16, no. 19, pp. 7377–7382, Sep. 2000.
 - [22] G. Wirnsberger, P. Yang, H. C. Huang, B. Scott, T. Deng, G. M. Whitesides, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, “Patterned Block-Copolymer-Silica Mesostructures as Host Media for the Laser Dye Rhodamine 6G,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 27, pp. 6307–6313, Jul. 2001.
 - [23] T. Fuhrmann and J. Salbeck, “Organic Materials for Photonic Devices,” *MRS Bull.*, vol. 28, no. May, pp. 354–359, 2003.

- [24] D. P. Puzzo, M. G. Helander, P. G. O'Brien, Z. Wang, N. Soheilnia, N. Kherani, Z. Lu and G. A. Ozin, "Organic light-emitting diode microcavities from transparent conducting metal oxide photonic crystals," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 4, pp. 1457–62, Apr. 2011.
- [25] F. J. Aparicio, M. Holgado, A. Borrás, I. Blaszczyk Lezak, A. Griol, C. a Barrios, R. Casquel, F. J. Sanza, H. Sohlström, M. Antelius, A. R. González-Elípe and A. Barranco, "Transparent nanometric organic luminescent films as UV-active components in photonic structures.," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 6, pp. 761–5, Feb. 2011.
- [26] L. González-García, J. Parra-Barranco, J. R. Sánchez-Valencia, A. Barranco, A. Borrás, A. R. González-Elípe, M.C. García-Gutiérrez, J. J. Hernández, D. R. Rueda and T. a Ezquerro, "Correlation lengths, porosity and water adsorption in TiO₂ thin films prepared by glancing angle deposition.," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 20, p. 205701, May 2012.
- [27] N. J. Gerein, M. D. Fleischauer and M. J. Brett, "Effect of TiO₂ film porosity and thermal processing on TiO₂-P3HT hybrid materials and photovoltaic device performance," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 12, pp. 2343–2350, Dec. 2010.
- [28] L. Gonzalez-García, J. Parra-Barranco, J. R. Sanchez-Valencia, J. Ferrer, M.-C. Garcia-Gutierrez, A. Barranco and A. R. Gonzalez-Elípe, "Tuning Dichroic Plasmon Resonance Modes of Gold Nanoparticles in Optical Thin Films," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 13, pp. 1655–1663, Apr. 2013.
- [29] N. A. Beckers, M. T. Taschuk and M. J. Brett, "Selective room temperature nanostructured thin film alcohol sensor as a virtual sensor array," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 176, pp. 1096–1102, 2013.
- [30] W. Zhang, N. Ganesh, I. D. Block and B. T. Cunningham, "High sensitivity photonic crystal biosensor incorporating nanorod structures for enhanced surface area," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 131, no. 1, pp. 279–284, Apr. 2008.
- [31] J. R. Sánchez-Valencia, I. Blaszczyk-Lezak, J. P. Espinós, S. Hamad, A. R. González-Elípe and A. Barranco, "Incorporation and thermal evolution of rhodamine 6G dye molecules adsorbed in porous columnar optical SiO₂ thin films.," *Langmuir*, vol. 25, no. 16, pp. 9140–8, Aug. 2009.
- [32] N. Tessler, G. J. Denton and R. H. Friend, "Lasing from conjugated-polymer microcavities," *Nature*, vol. 382, pp. 695–697, 1996.
- [33] M. Macías-Montero, A. N. Filippin, Z. Saghi, F. J. Aparicio, A. Barranco, J. P. Espinos, F. Frutos, A. R. Gonzalez-Elípe and A. Borrás, "Vertically Aligned Hybrid Core/Shell Semiconductor Nanowires for Photonics Applications," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 48, pp. 5981–5989, Dec. 2013.

Capítulo 6.

CONCLUSIONES

A lo largo de esta Tesis Doctoral se ha estudiado la fabricación de materiales nanoestructurados orgánicos en forma de láminas delgadas, nanohilos monocristalinos soportados y láminas híbridas “anfitrión-huésped” mediante deposición física desde fase vapor de moléculas orgánicas funcionales. Se han utilizado tres moléculas principalmente: rubreno, TPP y PdOEP.

Se ha demostrado que la técnica de fabricación permite el depósito de materiales con propiedades ópticas, eléctricas y sensoras con alta reproducibilidad siendo los principales parámetros experimentales de control la temperatura de los sustratos y presión de trabajo. Así mismo son críticas las características de los sustratos con respecto a su composición, microestructura-porosidad y tensión superficial.

Se ha demostrado que el tratamiento de sustratos mediante plasma de oxígeno o luz UV en el caso de óxidos fotoactivos favorece la condensación de moléculas aumentando el espesor de las capas y llegando a producir la formación exaltada de nanohilos orgánicos. Cabe resaltar que esto no es aplicable al el crecimiento de rubreno sobre ITO para el que en ningún caso se ha conseguido homogeneizar el crecimiento de la capa sobre el sustrato.

Se ha demostrado que en el caso de sustratos con porosidad abierta, para temperaturas de deposición intermedias entre temperatura ambiente y la de sublimación del compuesto orgánico, las moléculas que alcanzan la superficie de estos sustratos difunden a lo largo de los poros ocupándolos de forma homogénea. A partir de cierto espesor depositado se forman agregados de las moléculas sobre la superficie de los sustratos. Estos agregados pueden ser policristalinos o monocristalinos en forma de nanohilos orgánicos.

Se ha demostrado que es posible combinar la deposición de dos moléculas distintas sobre el mismo sustrato poroso para formar láminas híbridas. En concreto se ha llevado a cabo la deposición controlada de moléculas con emisión en el azul (TPP) y emisión en el rango naranja (rubreno) que combinadas dan lugar a emisión de luz blanca.

A continuación se resumen las conclusiones particulares de cada capítulo, encontrándose una lista detallada en los capítulos correspondientes.

Capítulo 2. “Modo de crecimiento, Microestructura y Propiedades Ópticas de Películas Nanométricas de Rubreno”:

1.- Ha sido posible evaporar rubreno (y otras moléculas orgánicas como porfirinas metálicas) a velocidades estables y controladas y obtener películas con grosores que oscilan desde unas décimas de nm hasta 1 micra, y sobre sustratos de hasta 4 cm² de area.

2.- Se ha demostrado mediante análisis de Tougart que sobre SiO₂ y Si(100), el crecimiento del rubreno es del tipo Frank-van der Merwe o “monocapa a monocapa”. Sobre Ag policristalina, el crecimiento es del tipo de “islotes” o Volmer-Weber. Finalmente, sobre ITO, el crecimiento es mezcla de los dos anteriores, o tipo Stranski-Krastanov.

3.- Se ha determinado, mediante UPS, la estructura de la banda de valencia de películas de rubreno sólido. En ella, la banda derivada del orbital HOMO se sitúa a 1.88 eV de energía de enlace. Por debajo de ella aparecen otras dos bandas, derivadas de orbitales π , a 3.51 eV y 4.39 eV de energía de enlace. Más profundamente, aparecen otras tres bandas, derivadas de orbitales σ , a 6.85 eV, 9.50eV, 11.50 eV. También se ha deducido el valor de la función de trabajo de este material, 3.93eV.

4.- El crecimiento de rubreno entre temperatura ambiente y 433K es en forma de película continua con estructura dendrítica sobre SiO₂. En el caso del ITO a temperatura ambiente, el depósito es dendrítico y arborescente, mientras que para temperaturas superiores a 373 K coexisten dos dominios microestructurales, interpenetrados, formados por microcristales de geometrías y tamaños bien diferenciados. Para grosores nominales comprendidos entre varias decenas y varios centenares de nanómetros, el depósito crece formando una película discontinua, que deja sin cubrir amplias zonas del sustrato, y de espesor siempre inferior al espesor nominal depositado.

5.- Se ha demostrado que las capas crecidas sobre SiO₂ son de estructura amorfa, cualquiera que sea la temperatura empleada en la condensación, entre temperatura ambiente y 433 K. Para las muestras preparadas en ITO a temperaturas ente 393 K y

423 K el depósito se encuentra formado por microcristales triclinicos, orientados preferencialmente.

6.- El comportamiento óptico bajo luz polarizada de las películas de rubreno sobre ITO preparadas a temperaturas medias demuestra que los microcristales que las forman tienen una orientación preferencial respecto de la superficie del sustrato. También, descartan que los mismos tengan estructura cristalina romboédrica o monoclinica, sugiriendo que se tratan de cristales con estructura triclinica.

7.- El tratamiento del ITO comercial con 1H,1H,2H,2H-perfluorooctil-trietoxi-silano conduce al cubrimiento de su superficie con una monocapa de grupos 1H,1H,2H,2H-perfluorooctil-, como prueba su análisis por XPS, y le confiere a esta superficie un carácter marcadamente hidrofóbico (ángulo de contacto con agua líquida, 126°).

Capítulo 3. “Estudio de la reactividad frente al oxígeno y respuesta sensora de películas nanométricas de rubreno”:

1. Las películas de rubreno, ya sean depositadas sobre SiO₂ o sobre ITO, pueden emplearse como sensores fluorescentes de la presencia o ausencia de oxígeno en fase gaseosa: la presencia de oxígeno disminuye la fluorescencia y su ausencia la exalta.

2. En el proceso concurren dos mecanismos cinéticos. El primero de ellos, mas rápido afecta a unos pocos nanómetros de grosor equivalentes. El segundo de ellos se mantiene hasta la total oxidación del material, y sigue una cinética de difusión.

3. Las películas de rubreno preparadas sobre SiO₂ son compatibles con materiales amorfos, mientras que los de las soportadas sobre ITO son compatibles con microcristales monoclinicos o triclinicos.

4. Las características básicas de la respuesta sensora frente al oxígeno gas (sensibilidad, reversibilidad, estabilidad) dependen fuertemente de la microestructura de las mismas, de la composición de la fase gaseosa y de la naturaleza del sustrato.

Capítulo 4. “Influencia de la microestructura y la activación lumínica de sustratos inorgánicos, sobre la distribución espacial y el grado de agregación de condensados de moléculas orgánicas π conjugadas”:

- 1.- La iluminación con UV transforma las superficies de los dos óxidos semiconductores ensayados, cualquiera que sea su microestructura, desde hidrofóbicas en superhidrofílicas. Esta transformación favorece la adsorción posterior de moléculas de PdOEP, aumentando la densidad de centros de adsorción y nucleación.
- 2.- El aumento en el coeficiente de pegado medio provocado por la preiluminación UV favorece la formación de nanohilos monocristalinos de PdOEP, de hasta varias micras de longitud y aproximadamente 100 nm de diámetro.
3. - La activación superficial de TiO_2 e ITO mediante luz UV se puede emplear para dirigir el depósito de patrones litográficos de nanohilos y otros agregados moleculares de PdOEP.
- 4.- La migración de las moléculas del PdOEP hacia el interior de los mesoporos de los sustratos con porosidad abierta da lugar a la formación de nanocristales, cuyo tamaño está limitado por las dimensiones de los poros. Se forma así una capa delgada de material híbrido orgánico/óxido.

Capítulo 5. “Fabricación de láminas delgadas híbridas mediante la incorporación de moléculas orgánicas fluorescentes en una matriz de SiO_2 para el desarrollo de emisores de luz blanca y su implementación como cavidad de Bragg”:

- 1.-Es posible fabricar láminas delgadas híbridas mediante la incorporación por OPVD de dos moléculas orgánicas funcionales dentro de los poros de láminas inorgánicas columnares fabricadas mediante GLAD. Esto se ha demostrado para dos moléculas luminiscentes, TPP y Rubreno. La distribución homogénea de las moléculas depende principalmente del espesor depositado, la temperatura del sustrato y la aleatorización mediante la presión de argón durante el proceso de la deposición en vacío de estas moléculas.
- 2.-El proceso de la incorporación de las moléculas de TPP y Rubreno mediante OPVD en láminas de SiO_2 no afecta sus propiedades ópticas de absorción y de fluorescencia.

3.-Se ha conseguido un control preciso de las cantidades de las moléculas orgánicas de TPP y Rubreno dentro los poros de la capa anfitriona de SiO₂ GLAD.

4.-Se ha confirmado mediante la espectroscopia de fluorescencia el proceso de transferencia de energía de resonancia de Foster TPP a Rubreno para las moléculas integradas dentro los poros de la matriz SiO₂ G70°.

5.-Se ha conseguido fabricar capas delgadas robustas híbridas emisoras de la luz blanca para un ratio de TPP:Rubreno [10:1]. Esta emisión de luz blanca se debe a la combinación de azul (TPP) y naranja (rubreno) y se excita con luz de longitud de onda de 365 nm.

6.-Se ha logrado combinar distintas técnicas de deposición en vacío para la fabricación de una microcavidad de Bragg basada en un cristal fotónico 1D. Se ha demostrado que es posible excitar estas moléculas a través del cristal fotónico y que la emisión obtenida depende del ángulo de adquisición al estar modulada por la estructura fotónica en la que se encuentra embebida.